

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-207010

(43)Date of publication of application : 07.08.1998

(51)Int.Cl. G03C 1/825
G03C 1/74
G03C 7/00

(21)Application number : 09-019591

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 20.01.1997

(72)Inventor : ISHII YOSHIO
YABUKI YOSHIHARU

(54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the silver halide color photographic sensitive material reduced in change of photographic performance in running processing and improved in the conveyability of the photosensitive material in an automatic developing machine and superior in its storage stability.

SOLUTION: This silver halide color photographic sensitive materials provided with at least each one of red-, green-, and blue-sensitive silver halide emulsion layer and a nonphotosensitive hydrophilic colloidal layer containing black colloidal silver on a support, and it contains a dye having an absorption maximum in the infrared region of 700-1100nm in the wavelength region of 400-1100nm and it has a coating amount of silver halide and colloidal silver of 3.2g/m² in terms of silver and a transmitted density at 950nm of 1.7.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-207010

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月7日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
G 0 3 C	1/825	G 0 3 C	1/825
	1/74		1/74
	7/00		7/00
	5 1 0		5 1 0

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 75 頁)

(21) 出願番号 特願平9-19591

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月20日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 石井 善雄

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 矢吹 嘉治

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

(57) 【要約】

【課題】 ランニング処理での写真性能の変化が小さく、自動現像機等のなかでの感光材料の搬送性が改良され、感光材料の保存安定性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供すること。

【解決手段】 支持体上にそれぞれ少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、青感性ハロゲン化銀乳剤層および黒色コロイド銀を含む非感光性親水性コロイド層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、400nm～1100nmにおける吸収最大波長が700nm～1100nmの赤外領域にある色素を含有し、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料中のハロゲン化銀及びコロイド銀の塗布量が銀換算で3.2g/m²以下であり、かつ、950nmにおける透過濃度が1.7以上であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上にそれぞれ少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、青感性ハロゲン化銀乳剤層および黒色コロイド銀を含む非感光性親水性コロイド層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、400nm～1100nmにおける吸収最大波長が700nm～1100nmの赤外領域にある色素を含有し、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料中のハロゲン化銀及びコロイド銀の塗布量が銀換算で3.2g/m²以下であり、かつ、950nmにおける透過濃度が1.7以上であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものであり、さらに、詳しくは、ランニング処理での写真性能の変化が小さく、鮮鋭性に優れ、カメラ、自動現像機等のなかでの感光材料の搬送性を改良したハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ハロゲン化銀カラー写真感光材料（以下「感光材料」又は「感材」ともいう）、特に撮影用カラー写真感光材料は、優れた画質を与えるとともに感光材料のカラー現像処理などで常に安定した写真性能が得られることが強く要望される。

【0003】カラー現像処理で常に安定した写真性能を得る手段として、特開平4-273900に、感光材料の全塗布銀量が、1.0g/m²～4.0g/m²で、現像液失活型のタイミングDIR化合物を含有する感光材料が提案されている。

【0004】この感光材料を用いることにより低補充処理においても写真性能の変化がかなり小さくなるが、さらなる改良が望まれた。特に、長期間ランニング処理を行なうと写真性能の変化、特にイエロー色像、マゼンタ色像、シアン色像の性能変化の大きさが異なり、カラーバランスが崩れることがあり改良が望まれた。

【0005】特開平8-179460には、カメラの感材給送性、鮮鋭性、脱銀性を改良する手段として、感光材料の総塗布銀量が金属銀に換算して3.2g/m²以下であり、かつ、750nmにおける赤外反射率を規定した感光材料が提案されている。

【0006】この感光材料を用いると、カメラの感材給送性、鮮鋭性、脱銀性に改良効果が見られるものの、ランニング処理での写真性の変化の点で改良が望まれた。またカメラの種類によっては正確な給送ができないことが極わずかではあるが発生し、さらなる改良が望まれた。

【0007】感光材料の950nmにおける赤外線透過濃度を上げるためには、例えば、ハレーション防止層

の黒色コロイド銀の塗布量を上げることが考えられるが、ハレーション防止層の黒色コロイド銀塗布量を上げると、ハロゲン化銀乳剤層が塗布されている側とは、支持体に対して反対側（バック面側）からの露光による撮影日時などが写り難くなることが起こり、改良が望まれた。

【0008】特開昭62-299959号公報には、乳剤層の塗布されている側とは支持体に対して反対側の面の少なくとも1層に赤外吸収成分を添加することが提案されている。

【0009】しかし、この方法では、パトローネに巻き込んだ形態での保存により、写真性の変化が大きいことがあり改良が望まれた。

【0010】また、特開平8-95198には、金属酸化物を含有し赤外線を反射し、可視光線を透過する層を有し、かつ、塗布銀量が4.0g/m²以下である感光材料を赤外線の透過光量の減少を受光素子で検知し、ハロゲン化銀感光材料の存在を検出する方法が提案されている。

【0011】この方法では、感光材料を容易に検出することができるが、感光材料の保存性の点で改良が望まれた。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、ランニング処理での写真性能の変化が小さく、自動現像機等のなかでの感光材料の搬送性が改良され、感光材料の保存安定性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

【0013】

【発明を解決するための手段】本発明者等は、特開平4-273900に記載のように塗布銀量が少ない場合、自動現像機によりランニング処理を続けていくと、自動現像機が感材を検知できずに、その結果、正しく補充がされずに写真性が変化してゆくことを見いだした。

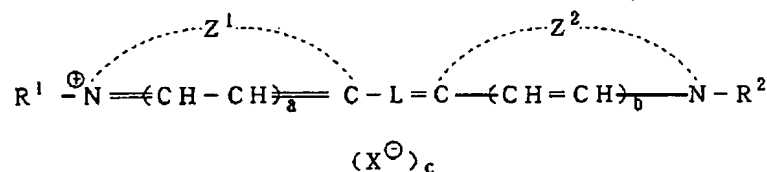
【0014】上記課題は、下記ハロゲン化銀カラー感光材料により達成された。

【0015】すなわち、支持体上にそれぞれ少なくとも1層の赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、青感性ハロゲン化銀乳剤層および黒色コロイド銀を含む非感光性親水性コロイド層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、400nm～1100nmにおける吸収最大波長が700nm～1100nmの赤外領域にある色素を含有し、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料中のハロゲン化銀及びコロイド銀の塗布量が銀換算で3.2g/m²以下であり、かつ、950nmにおける透過濃度が1.7以上であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0016】本発明の色素（以下、赤外線吸収色素ともいう）の400nm～1100nmにおける吸収最大波長が700nm～1100nmの赤外領域にあるが、こ

こにいう吸収特性とは、感材中における色素の存在状態におけるものを意味し、溶液状態の場合もあれば、乳化分散された状態や、固体分散状態の場合もある。本発明に好ましく用いられる赤外線吸収色素は、下記式(1)

(1)



式(1)において、 Z^1 および Z^2 は、それぞれ独立して縮環してもよい5員または6員の含窒素複素環を形成する非金属原子群である。含窒素複素環およびその縮環の例には、オキサゾール環、イソオキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、ナフトオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ナフトチアゾール環、インドレニン環、ベンゾインドレニン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ナフトイミダゾール環、キノリン環、ピリジン環、ピロピリジン環、フロピロール環、インドリジン環、イミダゾキノキサリン環およびキノキサリン環が含まれる。含窒素複素環は、6員環よりも5員環の方が好ましい。5員の含窒素複素環にベンゼン環またはナフタレン環が縮合しているものがさらに好ましい。インドレニン環およびベンゾインドレニン環が最も好ましい。

【0018】含窒素複素環およびそれに縮合している環は、置換基を有してもよい。置換基の例には、炭素原子数が1以上10以下、好ましくは1以上6以下のアルキル基(直鎖、分岐鎖、環状、置換、無置換のものを含む(以下同様)) (例、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル)、炭素原子数が1以上10以下、好ましくは1以上6以下のアルコキシ基(例、メトキシ、エトキシ)、炭素原子数が6以上20以下、好ましくは6以上12以下のアリーロキシ基(例、フェノキシ、p-クロロフェノキシ)、ハロゲン原子(C1、Br、F)、炭素原子数が10以下、好ましくは6以下のアルコキシカルボニル基(例、エトキシカルボニル)、シアノ、ニトロおよびカルボキシルが含まれる。カルボキシルはカチオンと塩を形成してもよい。また、カルボキシルが、 N^+ と分子内塩を形成してもよい。好ましい置換基は、塩素原子(C1)、メトキシ、メチルおよびカルボキシルである。なお、含窒素複素環がカルボキシルにより置換されると、固体微粒子状に分散する場合、最大吸収波長の長波長側への移行が顕著である。ただし、カルボキシル置換化合物は親水性であり、処理液に溶出しやすくなる。カルボキシル置換化合物が処理液により除去されることを防止するためには、後述するレーキ化処理が有効である。また、式(1)の R^1 、 R^2 またはLに、炭素原子数が3以上のアルキル基またはフェニル基を導入することも、処理液

で表わされるシアニン色素である。

【0017】

【化1】

への溶出防止に有効である。

【0019】一方、カルボキシルのない化合物は、最大吸収波長が50nm以上200nm以下の範囲で長波長側へ移行することを促進するため、固体微粒子の調製における分散時間を長くすることが好ましい。また、カルボキシルのない化合物としては、後述する式(1c)で表わされる化合物が特に好ましい。

【0020】式(1)において、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立してアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基である。アルキル基が好ましく、無置換のアルキル基がさらに好ましい。

【0021】アルキル基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましく、1乃至6であることがさらに好ましい。アルキル基の例には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチルおよびヘキシルが含まれる。アルキル基は置換基を有してもよい。置換基の例には、ハロゲン原子(C1、Br、F)、炭素原子数が2以上10以下、好ましくは2以上6以下のアルコキシカルボニル基(例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル)およびヒドロキシルが含まれる。

【0022】アルケニル基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましく、2乃至6であることがさらに好ましい。アルケニル基の例には、2-ペンテニル、ビニル、アリル、2-ブテニルおよび1-プロペニルが含まれる。アルケニル基は置換基を有してもよい。置換基の例には、ハロゲン原子(C1、Br、F)、炭素原子数が2以上10以下、好ましくは2以上6以下のアルコキシカルボニル基(例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル)およびヒドロキシルが含まれる。

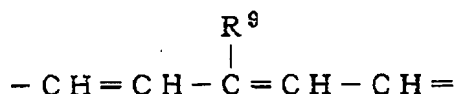
【0023】アラルキル基の炭素原子数は、7乃至12であることが好ましい。アラルキル基の例には、ベンジルおよびフェネチルが含まれる。アラルキル基は置換基を有してもよい。置換基の例には、ハロゲン原子(C1、Br、F)、炭素原子数が1以上10以下、好ましくは1以上6以下のアルキル基(例、メチル)および炭素原子数が1以上10以下、好ましくは1以上6以下のアルコキシ基(例、メトキシ)が含まれる。

【0024】式(1)において、Lは5、7または9個のメチン基が二重結合が共役するように結合している連結基である。メチン基の数は、7個(ヘプタメチン化合

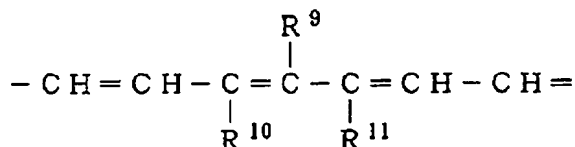
物)または9個(ノナメチン化合物)であることが好ましく、7個であることがさらに好ましい。

【0025】メチン基は置換基を有してもよい。ただし、置換基を有するメチン基は、中央の(メソ位の)メチン基であることが好ましい。メチン基の置換基につい

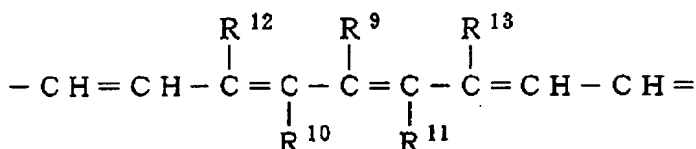
(L5)



(L7)



(L9)



式L5、L7、L9中、R⁹は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アリール基、-NR¹⁴R¹⁵(R¹⁴はアルキル基またはアリール基であり、R¹⁵は水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基またはアシル基であるか、R¹⁴とR¹⁵とが結合してNとともに5員または6員の含窒素複素環を形成する)、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシ基またはアリールオキシ基であり；R¹⁰およびR¹¹は、水素原子であるか、互いに結合してC=C-Cとともに5員または6員環を形成する；そしてR¹²およびR¹³は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基である。

【0027】R⁹は、-NR¹⁴R¹⁵であることが好ましい。R¹⁴とR¹⁵の少なくとも一方がフェニルであることが特に好ましい。

【0028】R¹⁰とR¹¹とが互いに結合して5員または6員環を形成することが好ましい。R⁹が水素原子である場合は、環を形成することが特に好ましい。R¹⁰とR¹¹とが形成する環の例としては、シクロペンテン環およびシクロヘキセン環を挙げることができる。R¹⁰とR¹¹とが形成する環は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。

【0029】上記R⁹、R¹²、R¹³、R¹⁴及びR¹⁵のアルキル基並びにR¹⁰とR¹¹とが形成する環が有してもよいアルキル基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましく、1乃至6であることがさらに好ましい。アル

キル基の例には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチルおよびヘキシルが含まれる。アルキル基は置換基を有してもよい。置換基の例には、ハロゲン原子(C1、Br、F)、炭素原子数が2以上10以下、好ましくは2以上6以下のアルコキシカルボニル基(例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル)およびヒドロキシルが含まれる。

【0026】

【化2】

キル基の例には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチルおよびヘキシルが含まれる。アルキル基は置換基を有してもよい。置換基の例には、ハロゲン原子(C1、Br、F)、炭素原子数が2以上10以下、好ましくは2以上6以下のアルコキシカルボニル基(例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル)およびヒドロキシルが含まれる。

【0030】上記R⁹により表されるハロゲン原子の例には、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が含まれる。

【0031】上記R⁹、R¹⁴及びR¹⁵により表されるアリール基の炭素原子数は、6乃至12であることが好ましい。アリール基の例には、フェニルおよびナフチルが含まれる。アリール基は置換基を有してもよい。置換基の例には、炭素原子数が1以上10以下、好ましくは1以上6以下のアルキル基(例、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル)、炭素原子数が1以上10以下、好ましくは1以上6以下のアルコキシ基(例、メトキシ、エトキシ)、炭素原子数が20以下、好ましくは12以下のアリールオキシ基(例、フェノキシ、p-クロロフェノキシ)、ハロゲン原子(C1、Br、F)、炭素原子数が2以上10以下、好ましくは2以上6以下のアルコキシカルボニル基(例、エトキシカルボニル)、シアノ、ニトロおよびカルボキシルが含まれる。

【0032】上記R¹⁵により表されるアルキルスルホニ

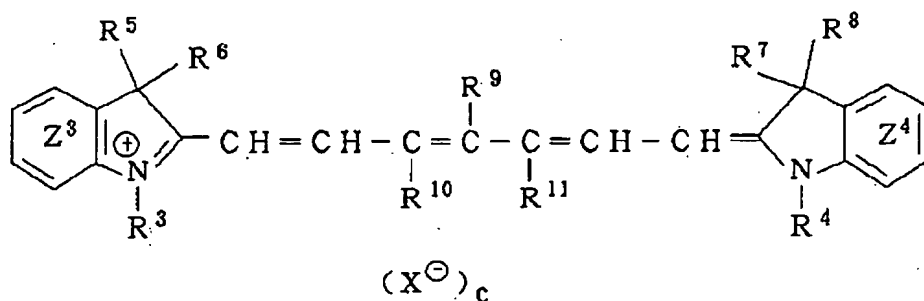
ル基の炭素原子数は1乃至10であることが好ましい。アルキルスルホニル基の例には、メシルおよびエタンスルホニルが含まれる。

【0033】上記R¹⁵により表されるアリールスルホニル基の炭素原子数は6乃至10であることが好ましい。アリールスルホニル基の例には、トシルおよびベンゼンスルホニルが含まれる。

【0034】上記R¹⁵により表されるアシル基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。アシル基の例には、アセチル、プロピオニルおよびベンゾイルが含まれる。

【0035】R¹⁴とR¹⁵とが結合してNとともに形成する含窒素複素環の例には、ピペリジン環、モルホリン環、ピペラジン環が含まれる。含窒素複素環は、置換基を有してもよい。置換基の例には、炭素原子数1~10のアルキル基(例、メチル)、炭素原子数6~12のアリール基(例、フェニル)および炭素原子数2~10の

(I b)



式中、Z³ およびZ⁴ をその中に付したベンゼン環には、さらに別のベンゼン環が縮合してもよい；R³ およびR⁴ は、それぞれ独立してアルキル基、アラルキル基またはアルケニル基であり；R⁵、R⁶、R⁷ およびR⁸ は、それぞれ独立してアルキル基であるか、あるいはR⁵とR⁶またはR⁷とR⁸とが互いに結合してCとともに5又は6員環を形成する；R⁹は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アリール基、-NR¹⁴R¹⁵(R¹⁴はアルキル基またはアリール基であり、R¹⁵は水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基またはアシル基であるか、R¹⁴とR¹⁵とが結合してNとともに5員または6員の含窒素複素環を形成する)、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシ基またはアリールオキシ基であり；R¹⁰およびR¹¹は、互いに独立して水素原子であるか、互いに結合してC=C-Cとともに5員または6員環を形成する；Xはアニオンであり；そして、cは0または1である。

【0040】Z³ およびZ⁴ をその中に付したベンゼン環およびそれに縮合している他のベンゼン環は置換基を有してもよい。置換基の例は、Z¹ およびZ² の置換基

アルコキシカルボニル基(例、エトキシカルボニル)が含まれる。

【0036】式(I)において、a、bおよびcは、それぞれ0または1である。aおよびbは、0である方が好ましい。cは一般に1である。ただし、カルボキシルのようなアニオン性置換基がN¹と分子内塩を形成する場合は、cは0になる。

【0037】式(I)において、Xはアニオンである。アニオンの例としては、ハライドイオン(CI⁻、Br⁻、I⁻)、p-トルエンスルホン酸イオン、エチル硫酸イオン、PF₆⁻、BF₄⁻およびCIO₄⁻を挙げることができる。

【0038】さらに好ましいヘプタメチンシアニン色素を下記式(1b)で表す。

【0039】

【化3】

と同様である。

【0041】R³ およびR⁴ の炭素原子数、具体例、有していてもよい置換基、好ましい基、さらに好ましい基などは、式(I)のR¹ およびR² のものと同様である。

【0042】R⁵、R⁶、R⁷ およびR⁸ のアルキル基の炭素原子数、具体例、有していてもよい置換基、好ましい基、さらに好ましい基などは、式(I)のR¹ およびR² におけるアルキル基のものと同様である。R⁵とR⁶またはR⁷とR⁸とが互いに結合して形成する環の例としては、シクロヘキサン環を挙げることができる。

【0043】R⁹、R¹⁰およびR¹¹の炭素原子数、具体例、有していてもよい置換基、好ましい基、さらに好ましい基などは、式(L7)のR⁹、R¹⁰およびR¹¹のものと同様である。

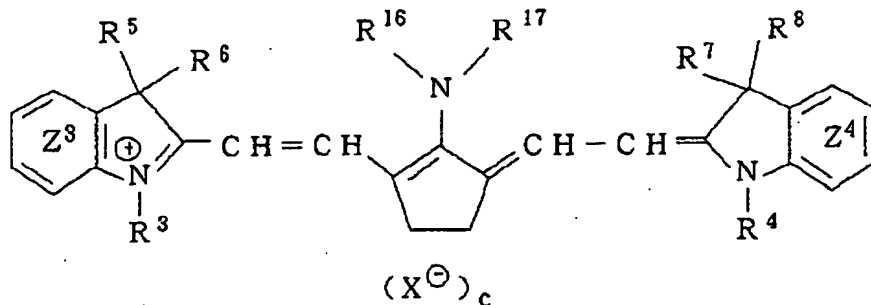
【0044】Xの具体例およびcが一般的にとる値などは、式(I)のXおよびcと同様である。

【0045】最も好ましいヘプタメチンシアニン色素を下記式(1c)で表す。

【0046】

【化4】

(I c)



式中、Z³ および Z⁴ をその中に付したベンゼン環には、さらに別のベンゼン環が縮合してもよい；R³ および R⁴ は、それぞれ独立してアルキル基、アラルキル基またはアルケニル基であり；R⁵、R⁶、R⁷ および R⁸ は、それぞれ独立してアルキル基であるか、あるいは R⁵ と R⁶ または R⁷ と R⁸ とが互いに結合して環を形成する；R¹⁶ および R¹⁷ は、それぞれ独立してアルキル基またはアリール基であり；X はアニオンであり；そして、c は 0 または 1 である。

【0047】Z³ および Z⁴ のベンゼン環およびそれに縮合している他のベンゼン環は置換基を有してもよい。置換基の例は、Z¹ および Z² の置換基と同様である。

【0048】R³ および R⁴ の炭素原子数、具体例、有していてもよい置換基、好ましい基、さらに好ましい基などは、式 (I) の R¹ および R² のものと同様である。

【0049】R⁵、R⁶、R⁷ および R⁸ のアルキル基の炭素原子数、具体例、有していてもよい置換基、好ま

しい基、さらに好ましい基などは、式 (I) の R¹ および R² におけるアルキル基のものと同様である。R⁵ と R⁶ または R⁷ と R⁸ とが互いに結合して形成する環の例としては、シクロヘキサン環を挙げることができる。

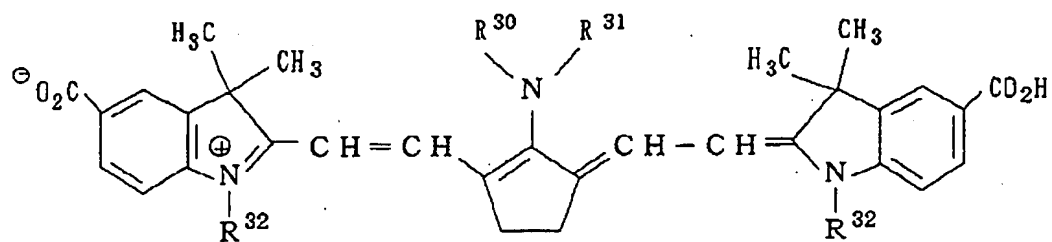
【0050】R¹⁶ および R¹⁷ のアルキル基の炭素原子数、具体例、有していてもよい置換基、好ましい基、さらに好ましい基などは、式 (I) の R¹ および R² におけるアルキル基のものと同様である。R¹⁶ および R¹⁷ のアリール基の炭素原子数、具体例、有していてもよい置換基などは、式 (L5) ~ (L9) におけるアリール基のものと同様である。

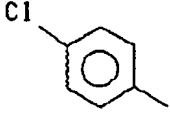
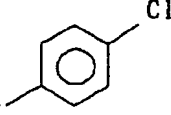
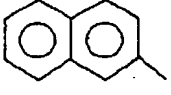
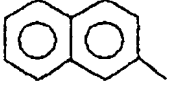
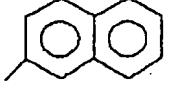
【0051】X の具体例および c が一般的に取る値などは、式 (I) の X および c と同様である。

【0052】以下、本発明に好ましく用いられるシアニン色素の例を示す。

【0053】

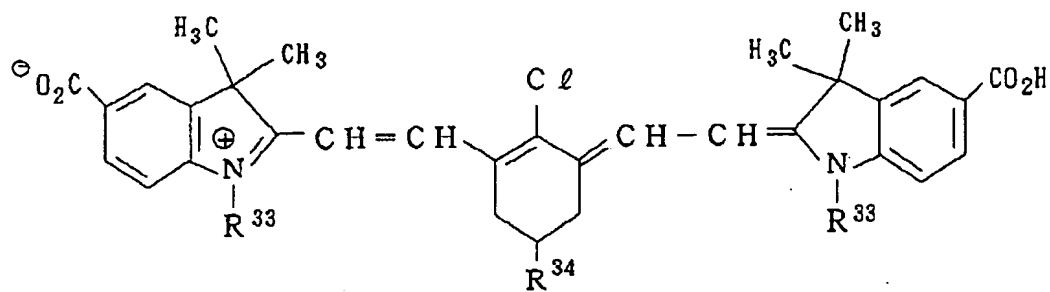
【化5】



化合物	R ³⁰	R ³¹	R ³²
(1)	フェニル	フェニル	CH ₃
(2)			CH ₃
(3)	フェニル	CH ₃	CH ₃
(4)		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
(5)	CH ₃	フェニル	n-C ₄ H ₉
(6)			CH ₃

【0054】

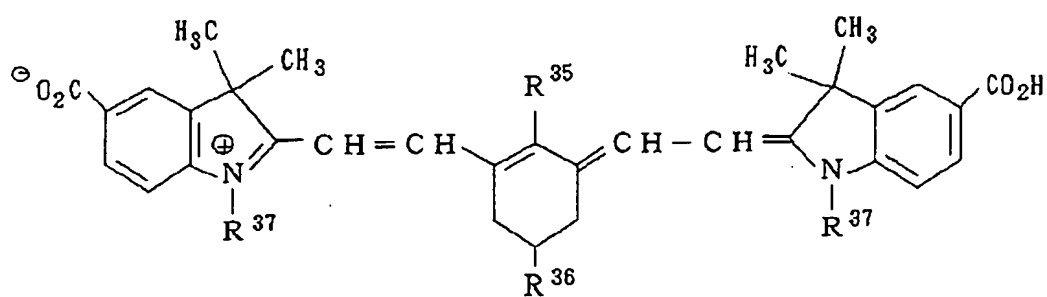
【化6】



化合物	R^{33}	R^{34}
(7)	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	CH_3
(8)	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$t\text{-C}_4\text{H}_9$
(9)	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	フェニル
(10)	C_3H_7	フェニル
(11)	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	$t\text{-C}_4\text{H}_9$

【0055】

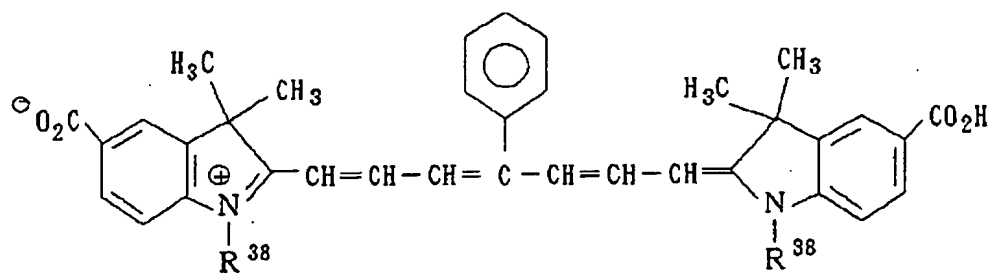
【化7】



化合物	R ³⁵	R ³⁶	R ³⁷
(12)		CH ₃	CH ₃
(13)		t-C ₄ H ₉	CH ₃
(14)		フェニル	CH ₃
(15)		t-C ₄ H ₉	CH ₃
(16)		フェニル	CH ₃
(17)		t-C ₄ H ₉	CH ₃
(18)		t-C ₄ H ₉	CH ₃
(19)	フェニル	H	C ₄ H ₉

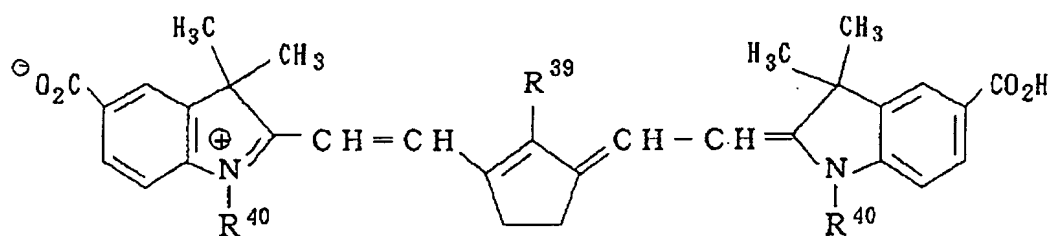
【0056】

【化8】

化合物 R^{38} (20) CH_3 (22) $n-C_3H_7$ (24) $n-C_5H_{11}$ 化合物 R^{38} (21) C_2H_5 (23) $n-C_4H_9$ (25) $n-C_6H_{13}$

【0057】

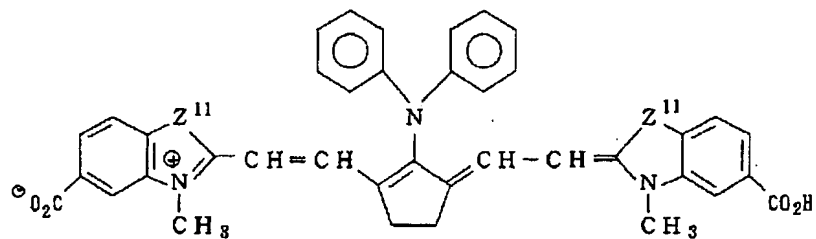
【化9】



化合物	R ³⁹	R ⁴⁰
(26)		n-C ₄ H ₉
(27)		n-C ₄ H ₉
(28)		n-C ₄ H ₉
(29)		CH ₃
(30)		CH ₃

【0058】

【化10】

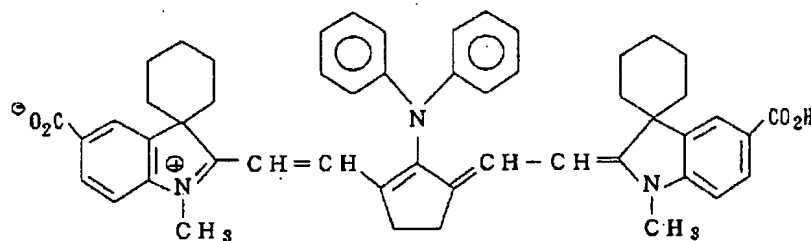


化合物	Z ¹¹	化合物	Z ¹¹	化合物	Z ¹¹
(31)	O	(32)	S	(33)	-N-CH ₃

【0059】

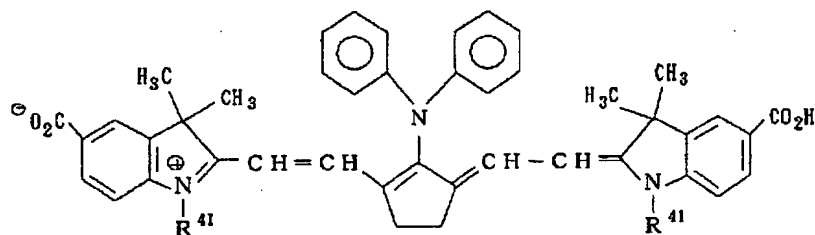
【化11】

(34)



【0060】

【化12】



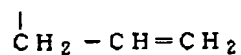
化合物

 R^{41}

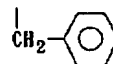
化合物

 R^{41}

(35)

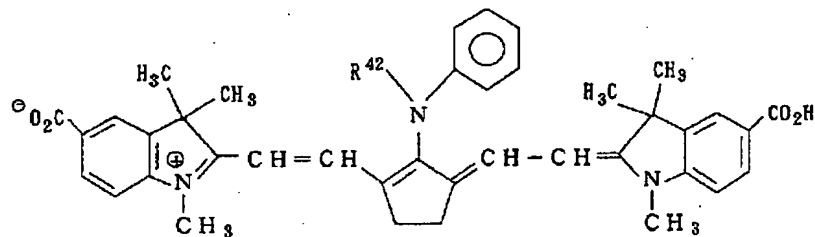


(36)



【0061】

【化13】



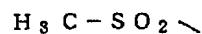
化合物

 R^{42}

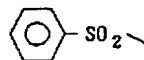
化合物

 R^{42}

(37)

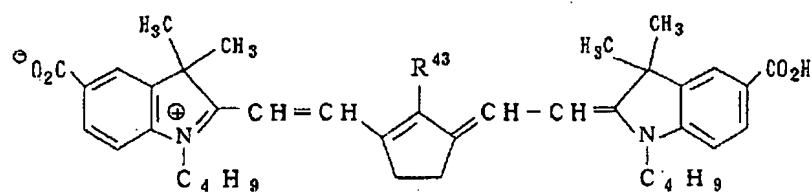


(38)



【0062】

【化14】



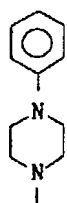
化合物

 R^{43}

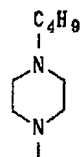
化合物

 R^{43}

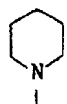
(39)



(40)



(41)

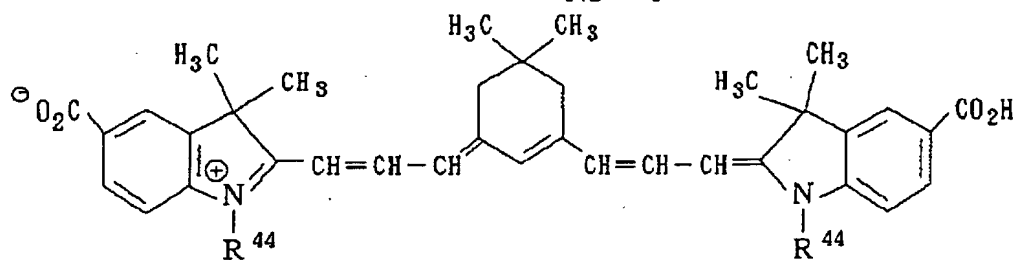


(42)

C 1

【0063】

【化15】



化合物

 R^{44}

化合物

 R^{44}

(43)

 CH_3

(44)

 C_2H_5

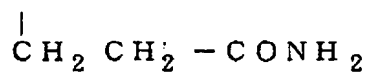
(45)

 $n-C_3H_7$

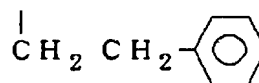
(46)

 $n-C_4H_9$

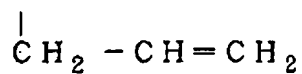
(47)



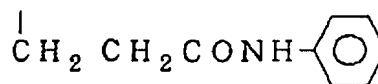
(48)



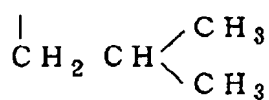
(49)



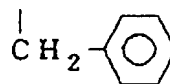
(50)



(51)

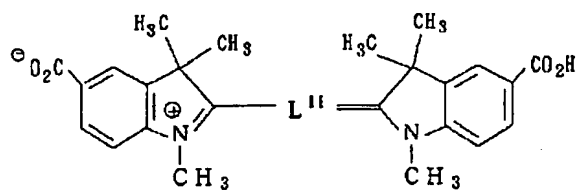


(52)



【0064】

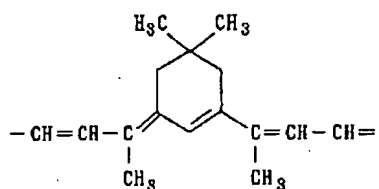
【化16】



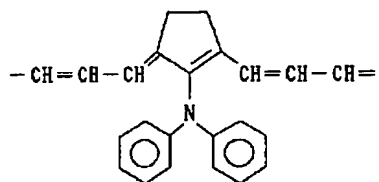
化合物

L¹¹

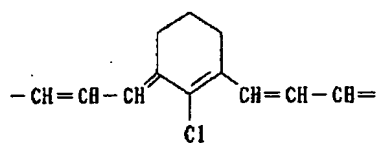
(53)



(54)

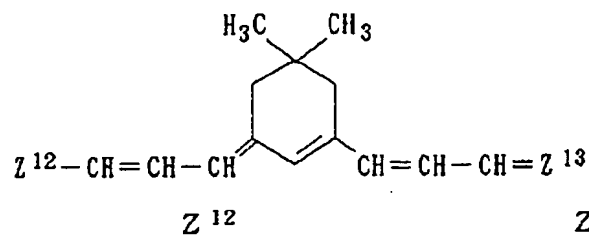


(55)



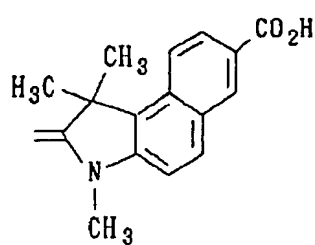
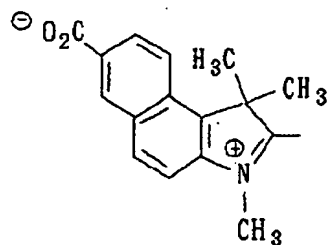
【0065】

【化17】

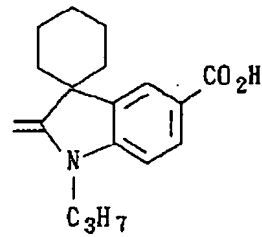
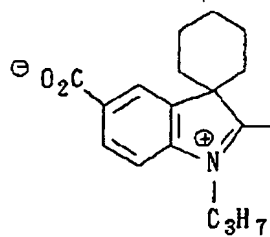


化合物

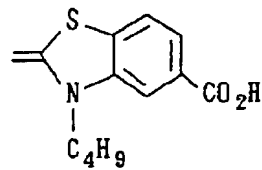
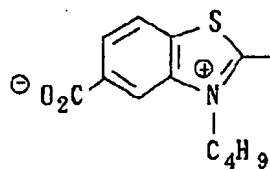
(56)



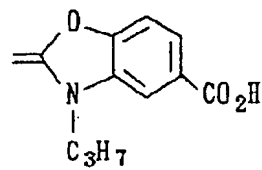
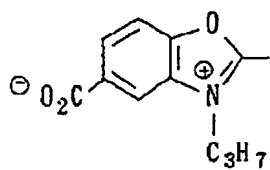
(57)



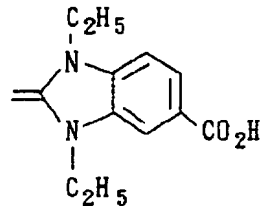
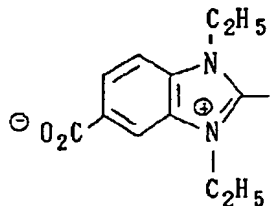
(58)



(59)



(60)

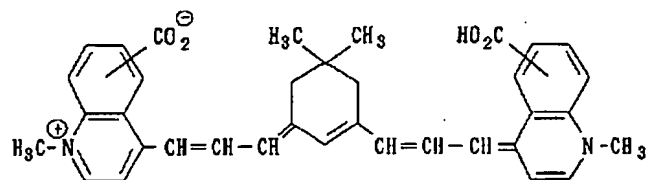


【0066】

【化18】

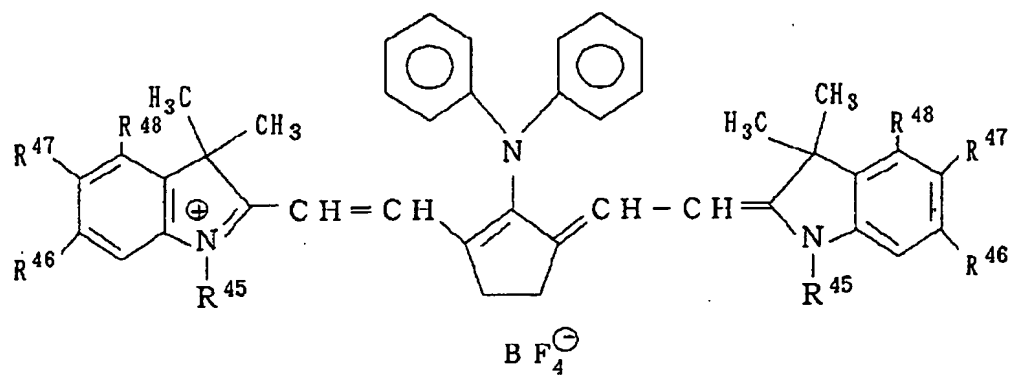
化合物

(61)



【0067】

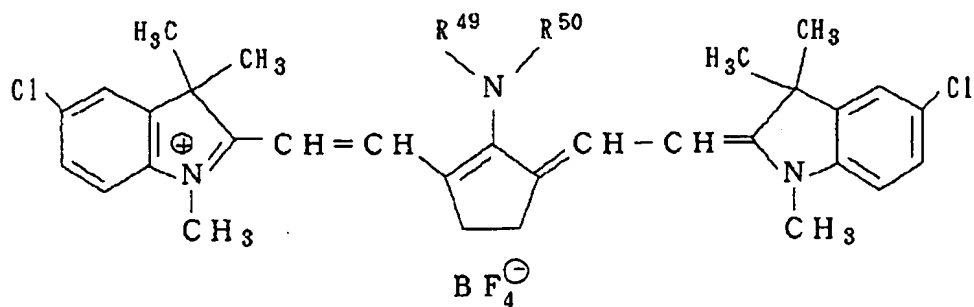
【化19】



化合物	R^{45}	R^{46}	R^{47}	R^{48}
(62)	CH_3	H	H	H
(63)	CH_3	H	Cl	H
(64)	CH_3	H	OCH_3	H
(65)	CH_3	H	CN	H
(66)	CH_3	H	$\text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$	H
(67)	CH_3	H	NO_2	H
(68)	CH_3	H	CH_3	H
(69)	CH_3	H	Cl	Cl
(70)	CH_3	Cl	H	Cl
(71)	C_2H_5	H	Cl	H

【0068】

【化20】



化合物

 R^{49} R^{50}

(72)

 CH_3

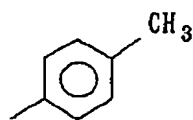
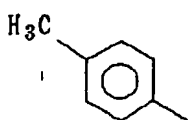
フェニル

(73)

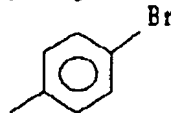
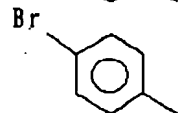
 C_2H_5

フェニル

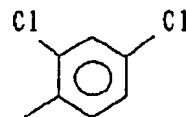
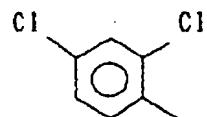
(74)



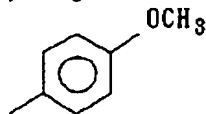
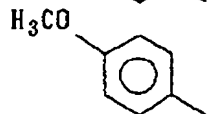
(75)



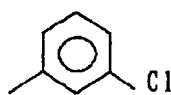
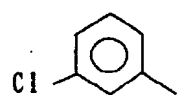
(76)



(77)



(78)



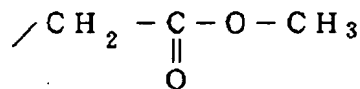
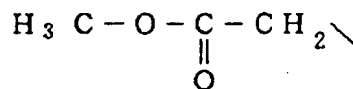
(79)

 CH_3 CH_3

(80)

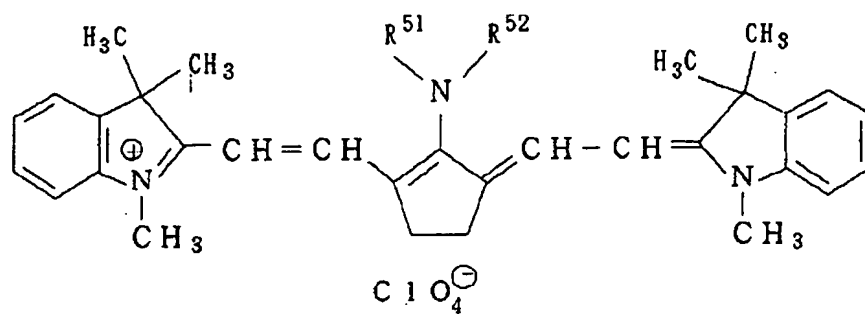
 C_2H_5 C_2H_5

(81)



【0069】

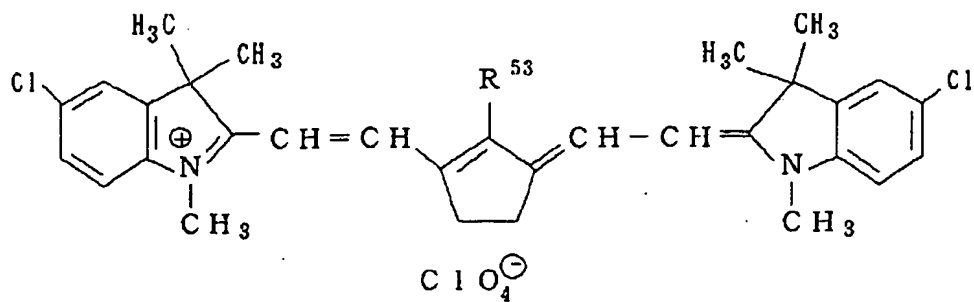
【化21】



化合物	R ⁵¹	R ⁵²
(82)	フェニル	
(83)	フェニル	
(84)		
(85)	CH ₃	
(86)	C ₄ H ₉	
(87)	フェニル	SO ₂ -CH ₃
(88)	フェニル	
(89)	フェニル	H

【0070】

【化22】

化合物 R^{53} 化合物 R^{53} (90) Cl (91) OCH_3

(92)

(93)

(94)

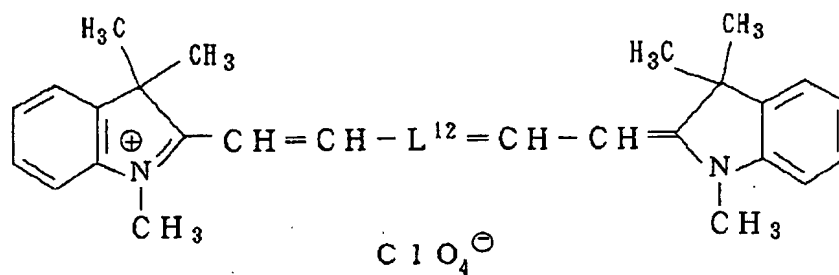
(95)

(96) $t\text{-C}_4\text{H}_9$

(97)

【0071】

【化23】



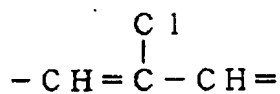
化合物

 L^{12}

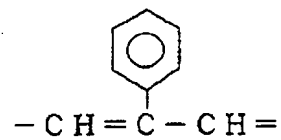
化合物

 L^{12}

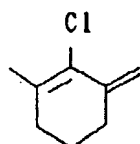
(98)



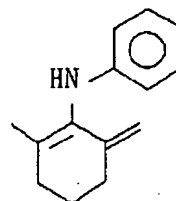
(99)



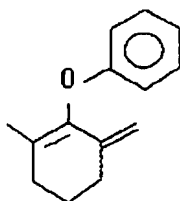
(100)



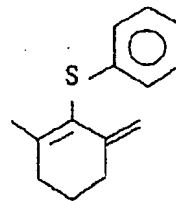
(101)



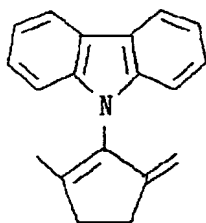
(102)



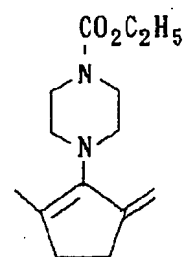
(103)



(104)

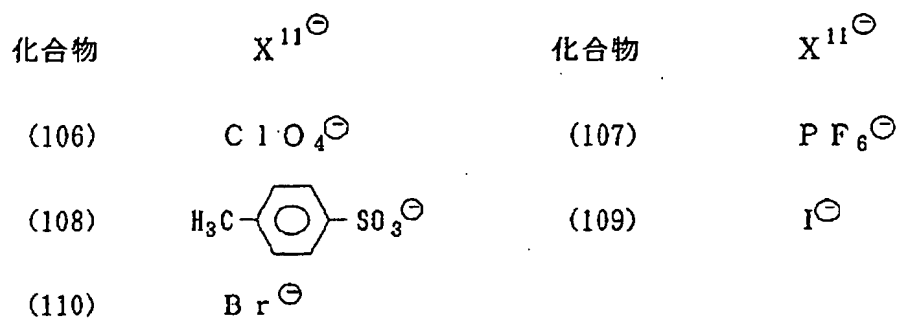


(105)

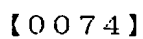


【0072】

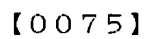
【化24】



【化25】

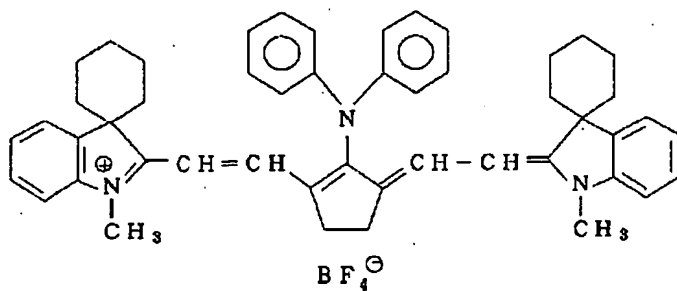


【化26】



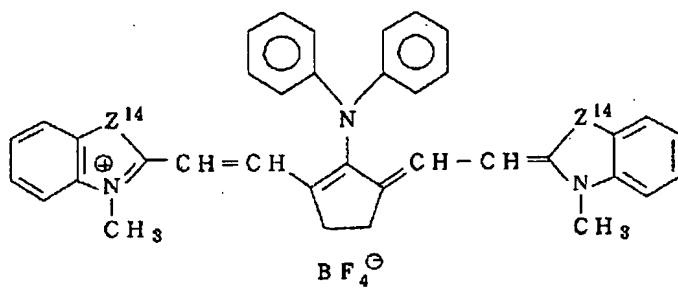
【化27】

(113)



【0076】

【化28】

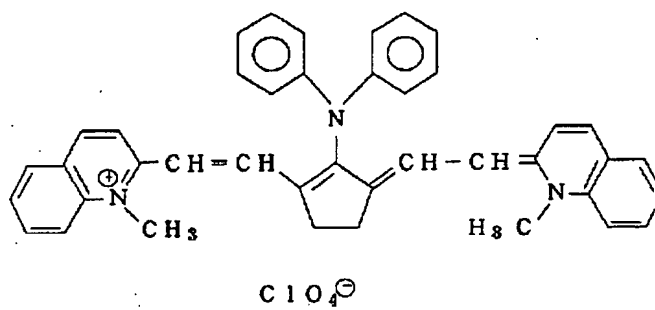


化合物	Z^{14}	化合物	Z^{14}	化合物	Z^{14}
(114)	O	(115)	S	(116)	$-\text{N}-\text{CH}_3$

【0077】

【化29】

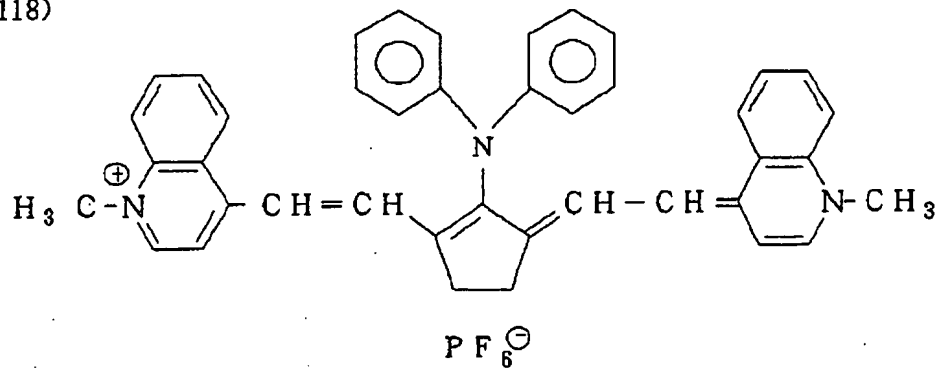
(117)



【0078】

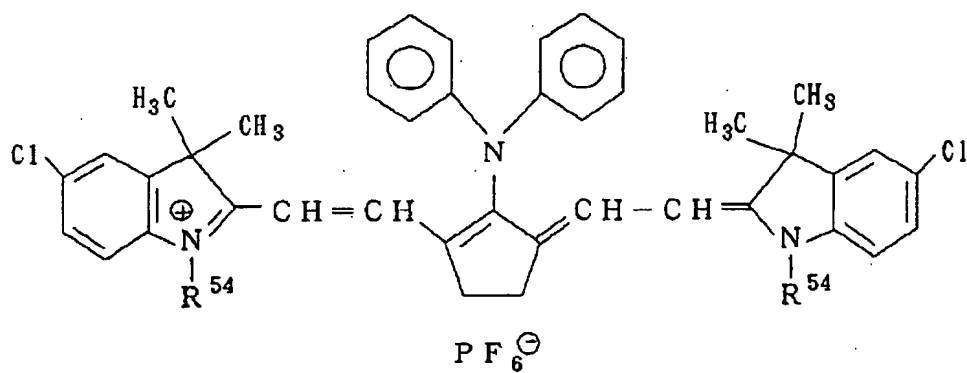
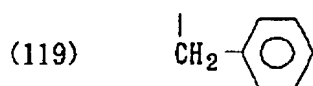
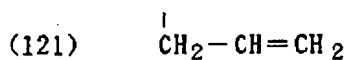
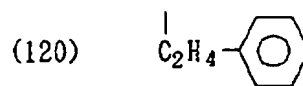
【化30】

(118)



【0079】

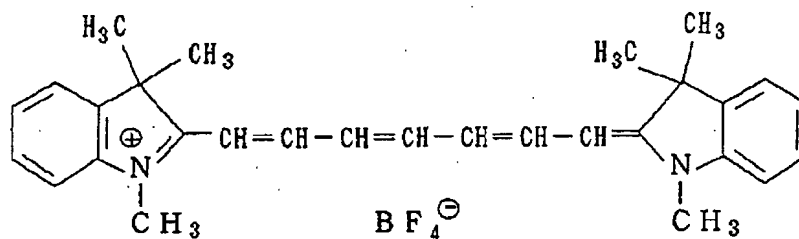
【化31】

化合物 R^{54} 化合物 R^{54} 

【0080】

(122)

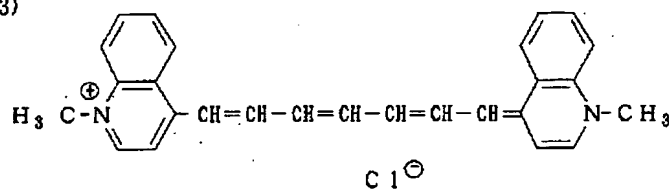
【化32】



【0081】

(123)

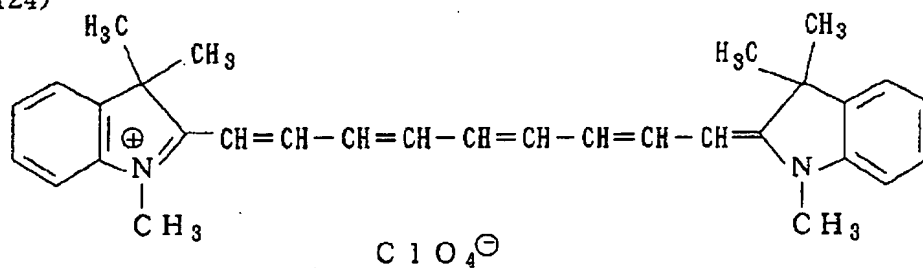
【化33】



【0082】

【化34】

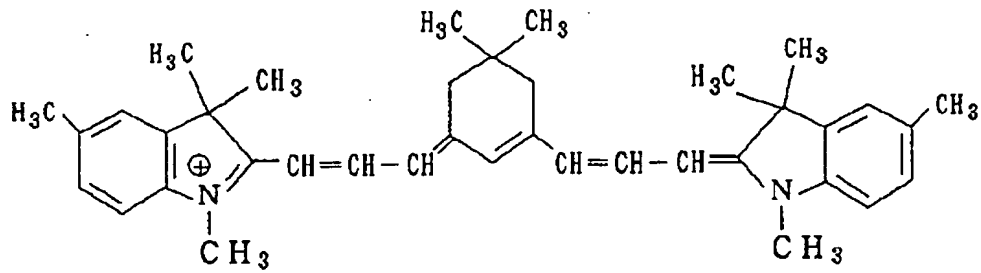
(124)



【0083】

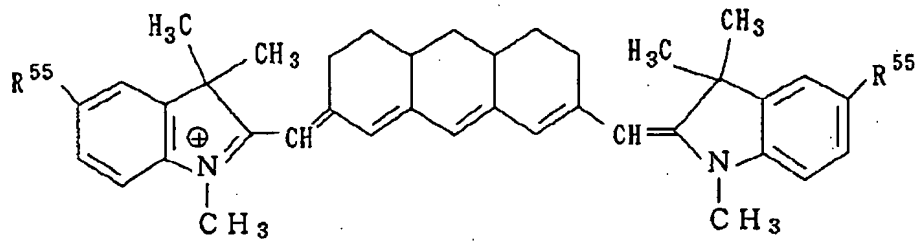
【化35】

(125)



【0084】

【化36】



化合物

 R^{55}

化合物

 R^{55}

(126)

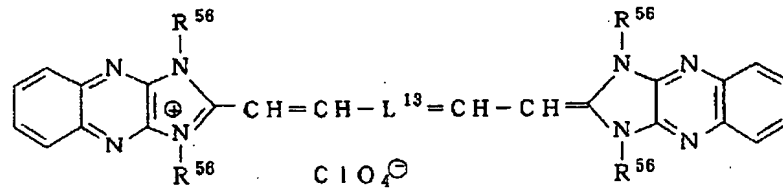
H

(127)

 CO_2H

【0085】

【化37】



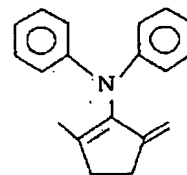
化合物

 R^{56} L^{13}

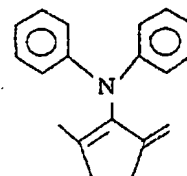
(128)

 $C_2H_4CO_2H$ $-CH=CH-CH=$

(129)

 $C_2H_4CO_2H$ 

(130)

 C_8H_7 

以上のシアニン色素は、下記合成例を参考に合成することができる。なお、類似の合成方法は、米国特許209

5854号、同3671648号各明細書、特開昭62-123252号、特開平6-43583号各公報にも

記載がある。

(合成例1)

化合物(1)の合成

1, 2, 3, 3-テトラメチル-5-カルボキシインドレニウム・p-トルエンスルフォネート9.8g、1-[2, 5-ビス(アニリノメチレン)シクロペンチリデン]-ジフェニルアミニウム・テトラフルオロボレート6g、エチルアルコール100ミリリットル、無水酢酸5ミリリットルおよびトリエチルアミン10ミリリットルを、外温100℃で1時間攪拌し、析出した結晶を濾別した。メチルアルコール100ミリリットルで再結晶を行ない、化合物(1)7.3gを得た。

【0086】融点: 270℃以上

λ_{\max} : 809.1nm

ϵ : 1.5×10^5 (ジメチルスルホキシド)

(合成例2)

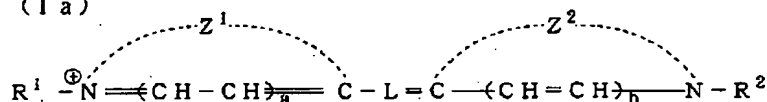
化合物(43)の合成

1, 2, 3, 3-テトラメチル-5-カルボキシインドレニウム・p-トルエンスルフォネート2gおよびメチルアルコール10ミリリットルの混合物に、トリエチルアミン1.8ミリリットル、N-フェニル[7-フェニルアミノ-3, 5-(β , β -ジメチルトリメチレン)ヘプタトリエン-2, 4, 6-イリデン-1]アンモニウムクロライド0.95gを加え、さらに無水酢酸2ミリリットルを添加した。室温で3時間攪拌した後、水2ミリリットルを添加し、析出した結晶を濾別し、化合物(43)1.1gを得た。

【0087】融点: 270℃以上

λ_{\max} : 855.0nm

(Ia)



式(Ia)において、 Z^1 および Z^2 は、それぞれ独立して縮環してもよい5員または6員の含窒素複素環をそれぞれ、 $N = (\text{CH} - \text{CH})_a = \text{C}$ 及び $\text{C} - (\text{CH} = \text{CH})_b - \text{N}$ とともに形成する非金属原子群である。 R^1 および R^2 は、それぞれ独立してアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基であり、 L は5、7または9個のメチン基が二重結合が共役するように結合している連結基であり、そして、 a および b は、それぞれ独立して0または1である。

【0091】式(Ia)の Z^1 、 Z^2 、 R^1 、 R^2 、 L の炭素原子数、具体例、有していてもよい置換基、好ましい基、さらに好ましい基など、 a および b の好ましい値は、式(I)における Z^1 、 Z^2 、 R^1 、 R^2 、 L 、 a および b のものと同様である。

【0092】式(II)において、 A は D に置換基として結合しているアニオン性解離基である。アニオン性解離性基の例としては、カルボキシル、スルホ、フェノール

ϵ : 1.69×10^5 (メタノール)

(合成例3)

化合物(63)の合成

1, 2, 3, 3-テトラメチル-5-クロロインドレニウム・p-トルエンスルフォネート11.4g、N-(2, 5-ジアニリノメチレンシクロペンチリデン)-ジフェニルアミニウム・テトラフルオロボレート7.2g、エチルアルコール100ミリリットル、無水酢酸6ミリリットルおよびトリエチルアミン12ミリリットルを、外温100℃で1時間攪拌し、析出した結晶を濾別した。メチルアルコール100ミリリットルで再結晶を行ない、化合物(63)7.3gを得た。

【0088】融点: 250℃以上

λ_{\max} : 800.8nm

ϵ : 2.14×10^5 (クロロホルム)

以上のシアニン色素をレーキ化し、レーキシアニン色素として用いてもよい。好ましいレーキシアニン色素を下記式(II)で表わす。

【0089】

【化38】

(II)

(D) - $A_m \cdot Y_n$

式(II)において、 D は下記式(Ia)で表わされるシアニン色素の骨格である。

【0090】

【化39】

性ヒドロキシル、スルホンアミド基、スルファモイル、ホスホノを挙げることができる。カルボキシル、スルホおよびスルホンアミド基が好ましい。カルボキシルが特に好ましい。

【0093】式(II)において、 Y はシアニン色素をレーキ化するカチオンである。無機のカチオンの例には、アルカリ土類金属イオン(例、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+})、遷移金属イオン(例、 Ag^+ 、 Zn^{2+})やその他の金属イオン(例、 Al^{3+})が含まれる。有機のカチオンの例には、アンモニウムイオン、アミジニウムイオンおよびグアニジウムイオンが含まれる。有機のカチオンは、4以上の炭素原子数を有することが好ましい。二価または三価のカチオンが好ましい。

【0094】式(II)において、 m は2から5の整数である。 m は2、3または4であることが好ましい。

【0095】式(II)において、 n は電荷バランスに必要な1から5の整数である。 n は一般に1、2または3

である。

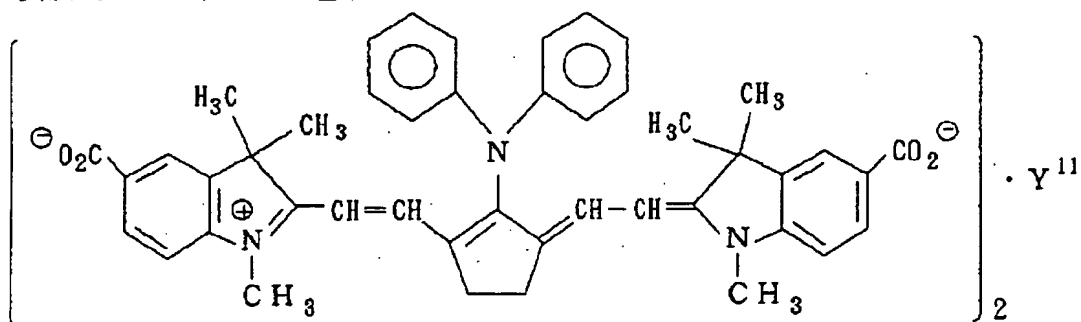
【0096】レーキシアニン色素は、複塩の状態であってもよい。

【0097】好ましいレーキシアニン色素の例を以下に

示す。

【0098】

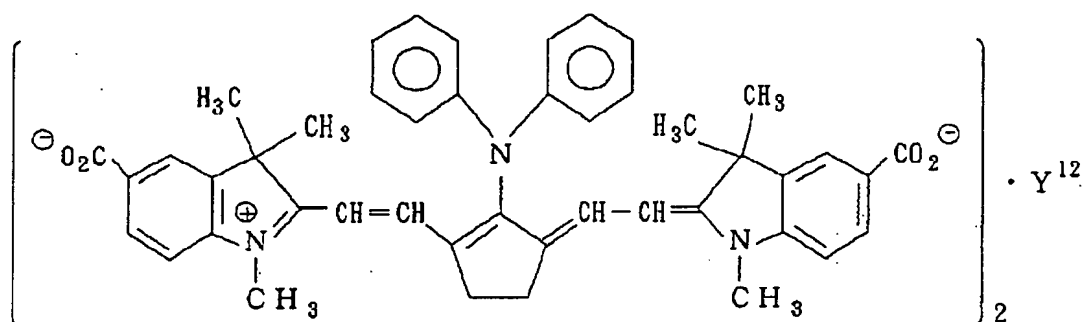
【化40】



化合物	Y^{11}	化合物	Y^{11}	化合物	Y^{11}
(131)	Ca^{2+}	(132)	Ba^{2+}	(133)	Mg^{2+}
(134)	Sr^{2+}	(135)	Zn^{2+}		

【0099】

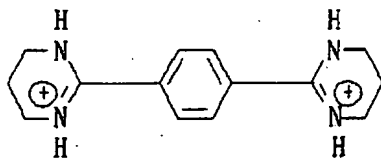
【化41】



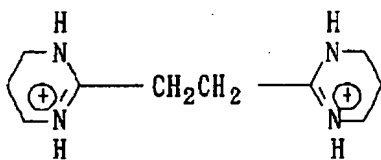
化合物

 Y^{12}

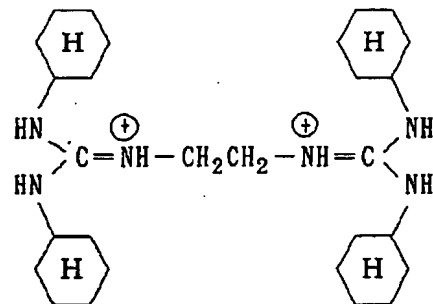
(136)



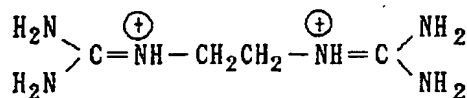
(137)



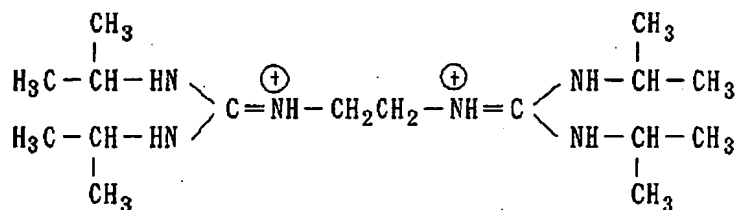
(138)



(139)



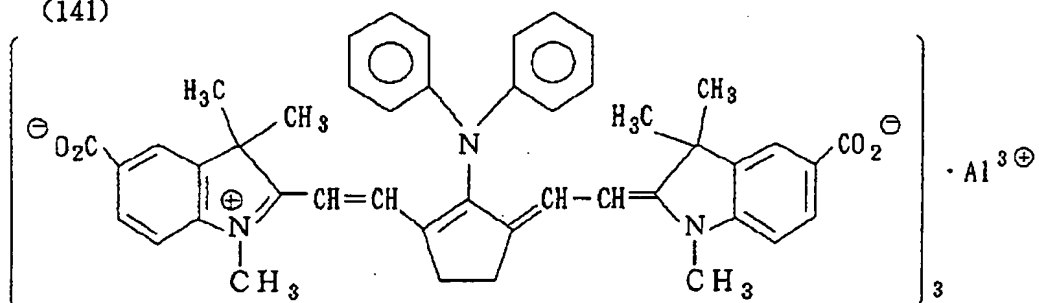
(140)



【0100】

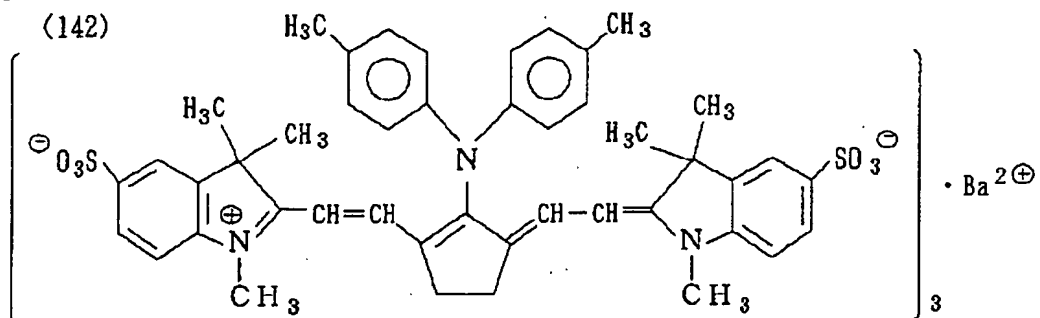
【化42】

(141)



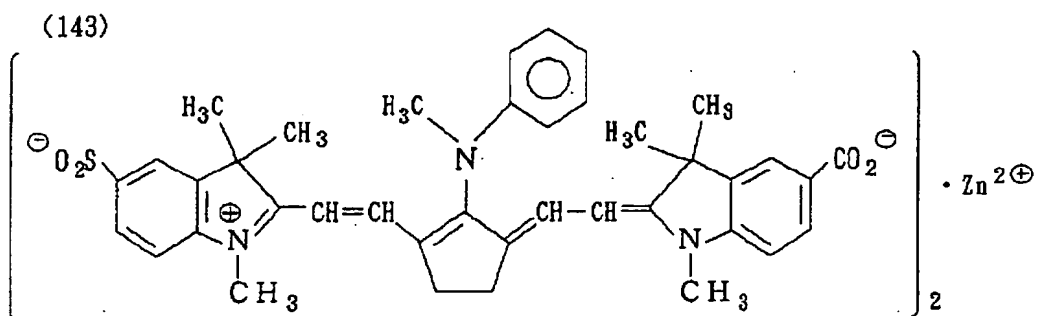
【0101】

【化43】



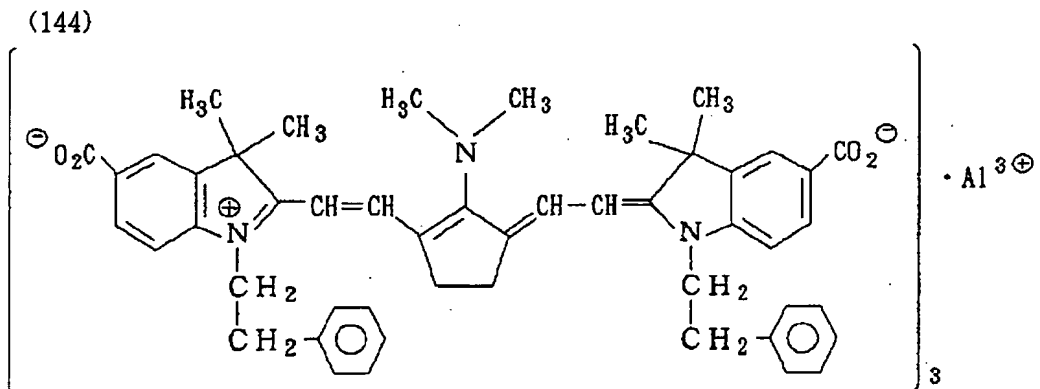
【0102】

【化44】



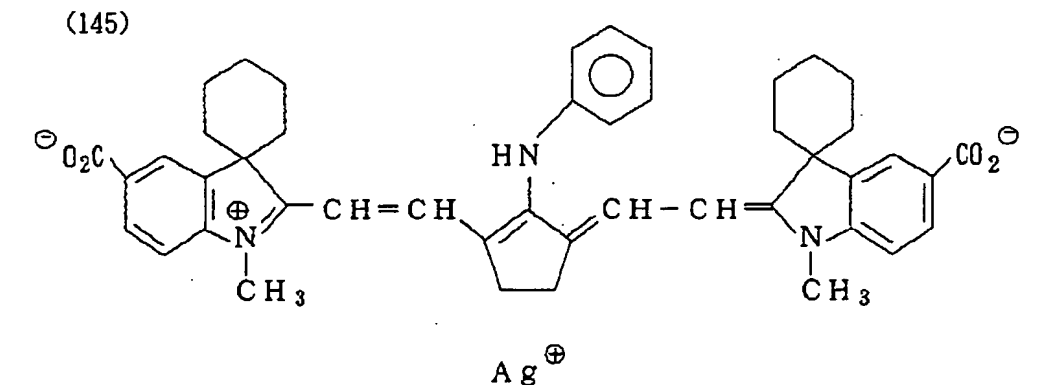
【0103】

【化45】



【0104】

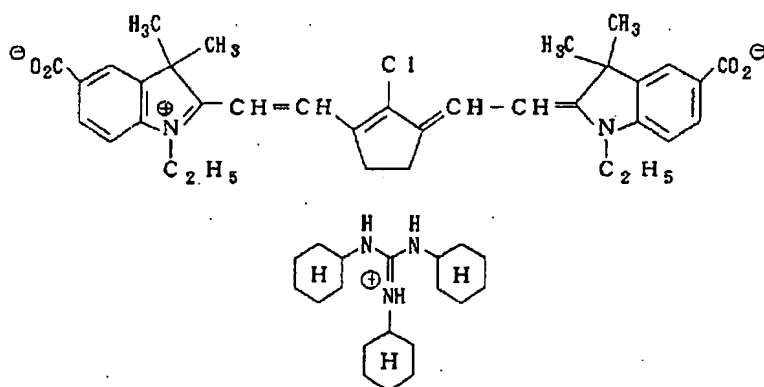
【化46】



【0105】

【化47】

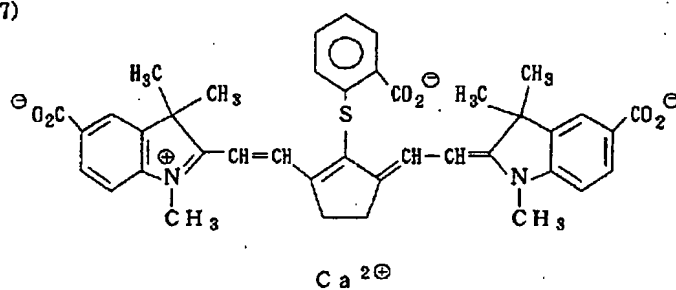
(146)



【0106】

【化48】

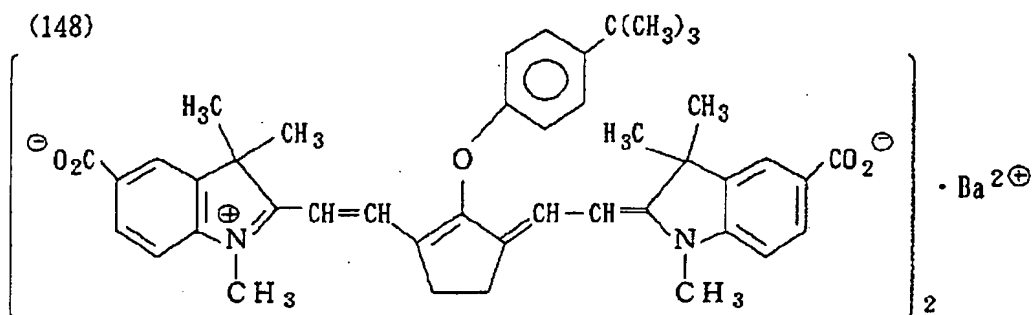
(147)



【0107】

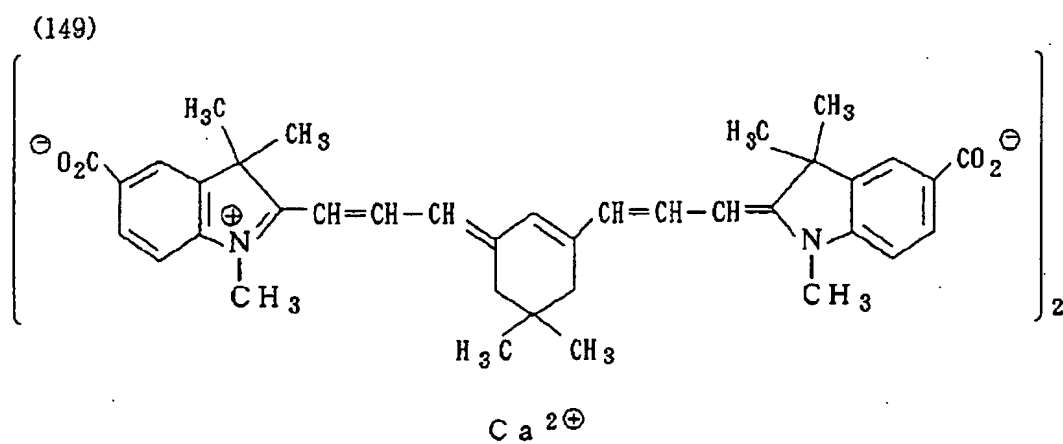
【化49】

(148)



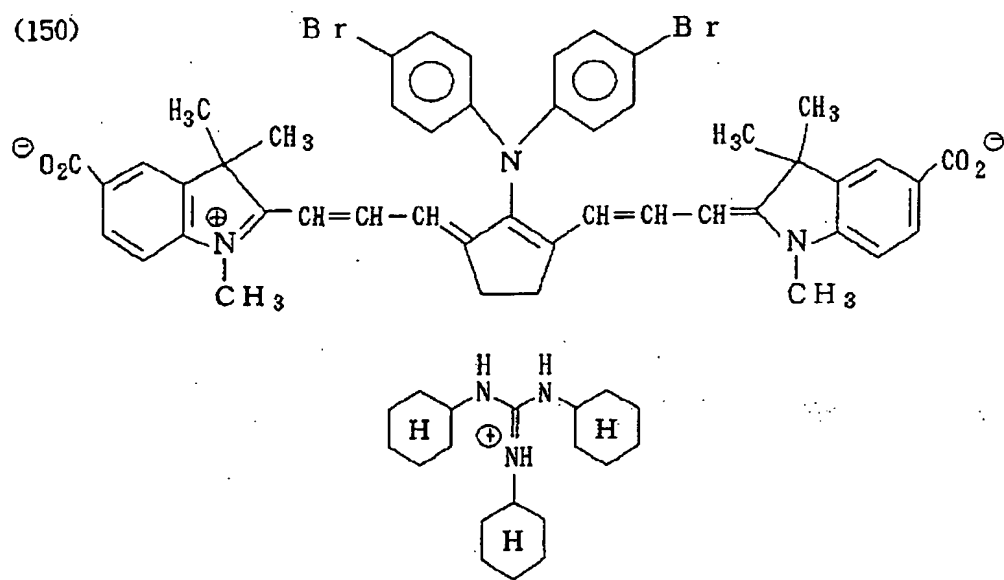
【0108】

【化50】



【0109】

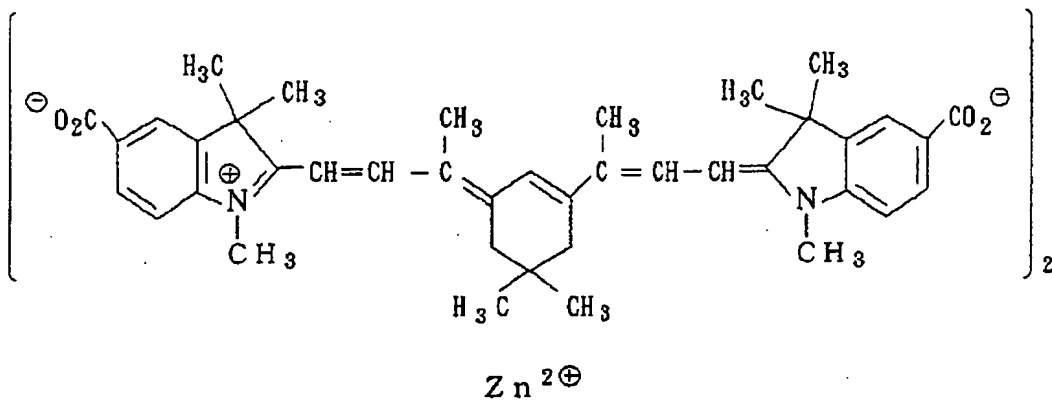
【化51】



【0110】

【化52】

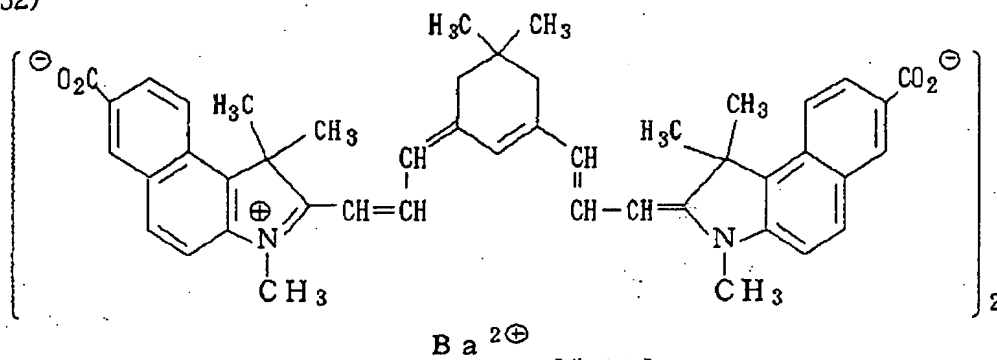
(151)



【0111】

【化53】

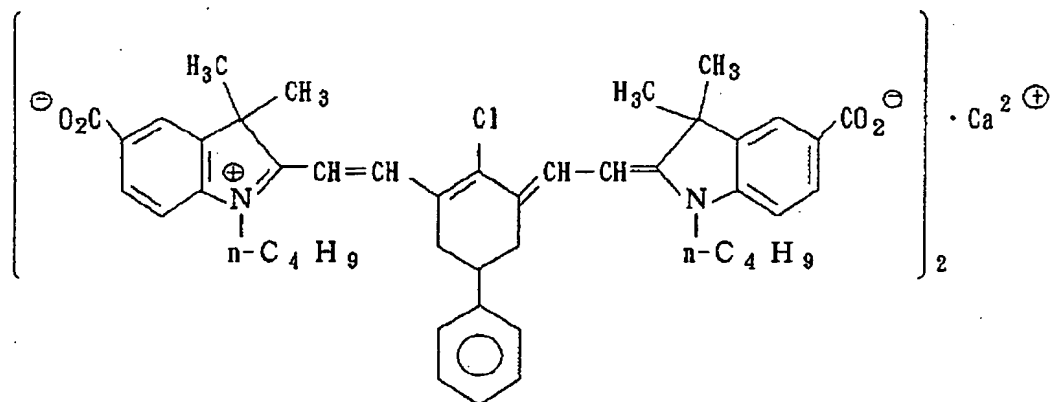
(152)



【0112】

【化54】

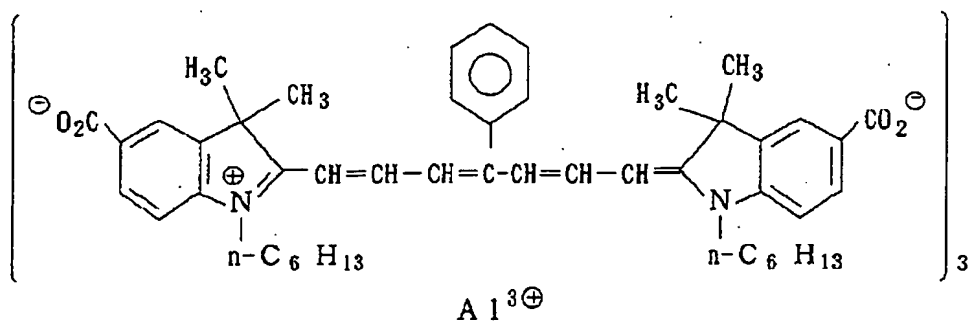
(153)



【0113】

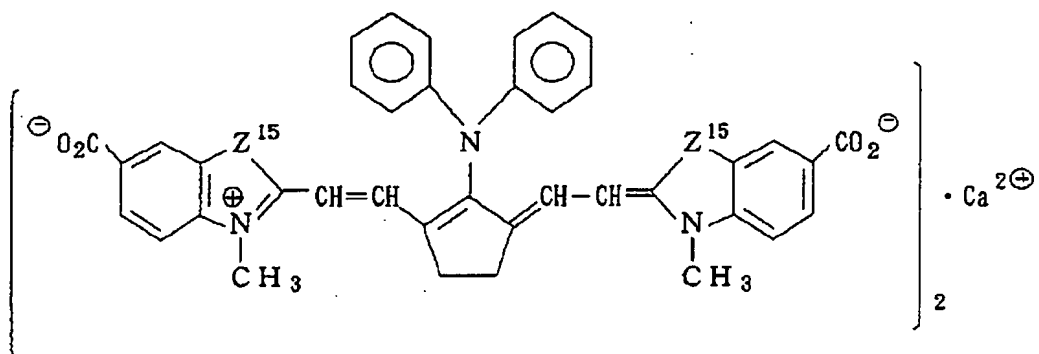
【化55】

(154)



【0114】

【化56】



化合物

 Z^{15}

化合物

 Z^{15}

化合物

 Z^{15}

(155)

O

(156)

S

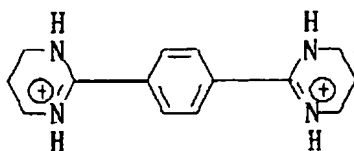
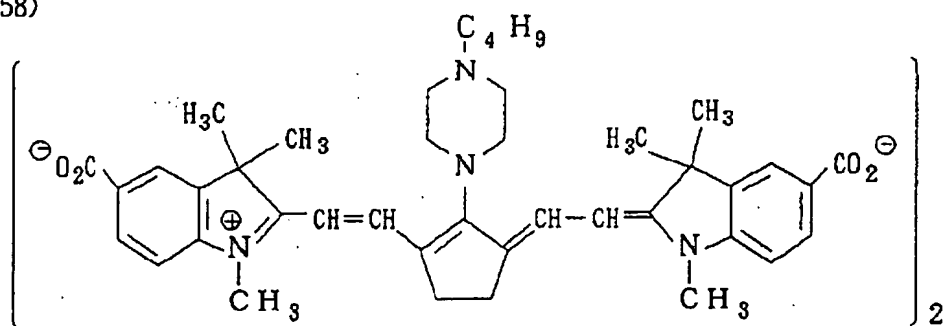
(157)

$$\begin{array}{c} -\text{N}-\text{CH}_3 \\ | \end{array}$$

【0115】

【化57】

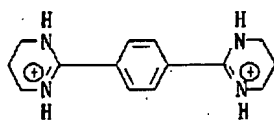
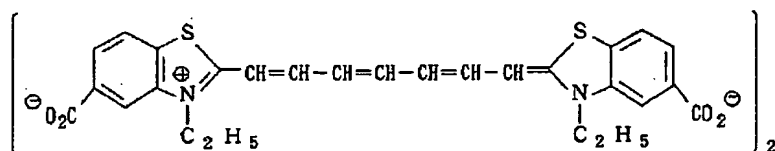
(158)



【0116】

【化58】

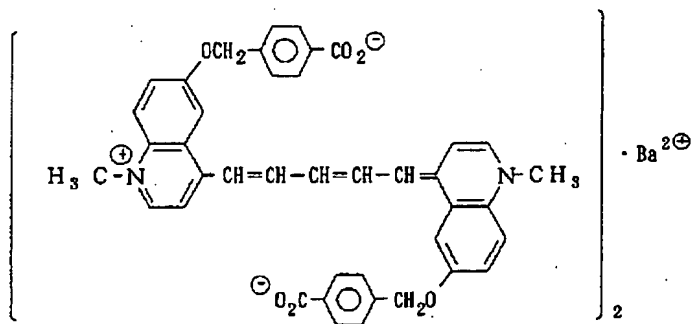
(159)



【0117】

【化59】

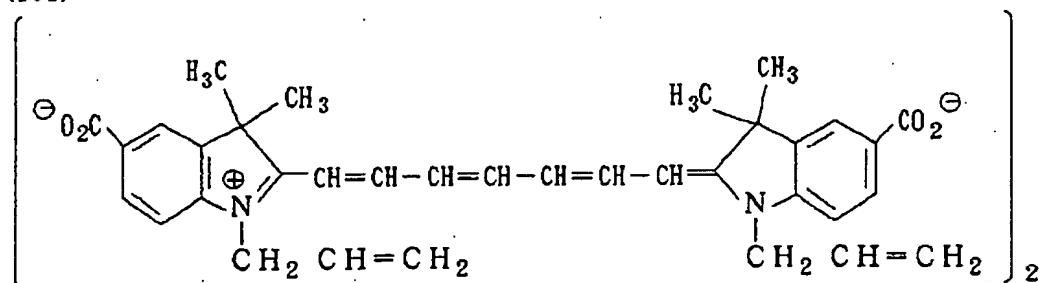
(160)



【0118】

【化60】

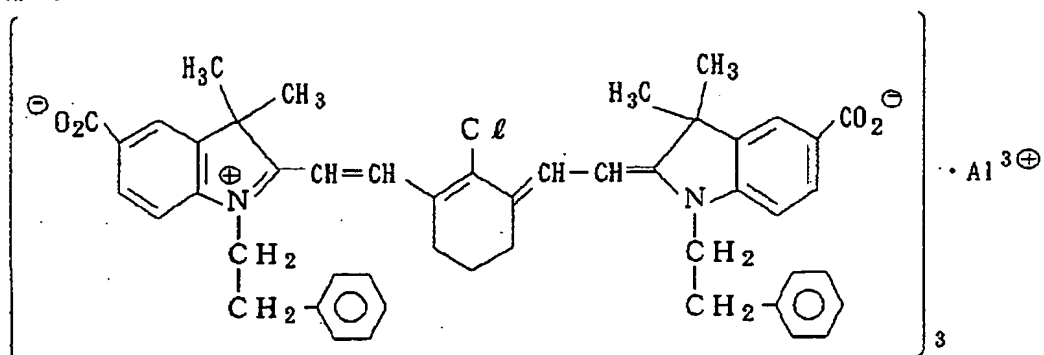
(161)



【0119】

【化61】

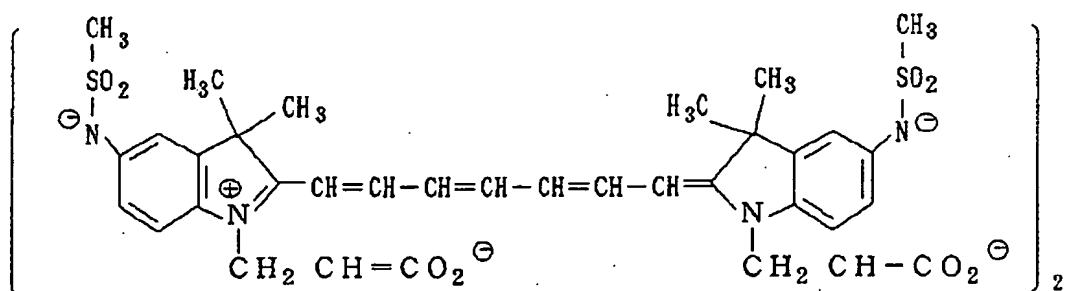
(162)



【0120】

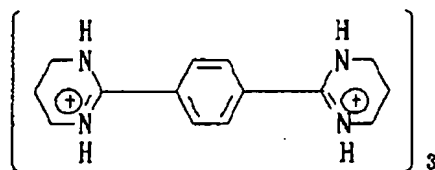
【化62】

(163)

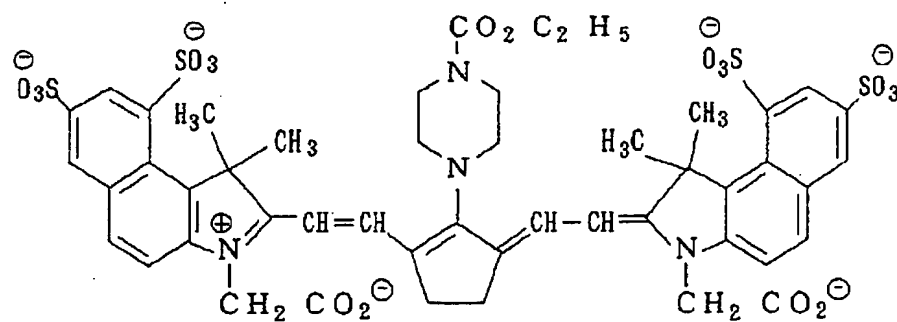


【0121】

【化63】



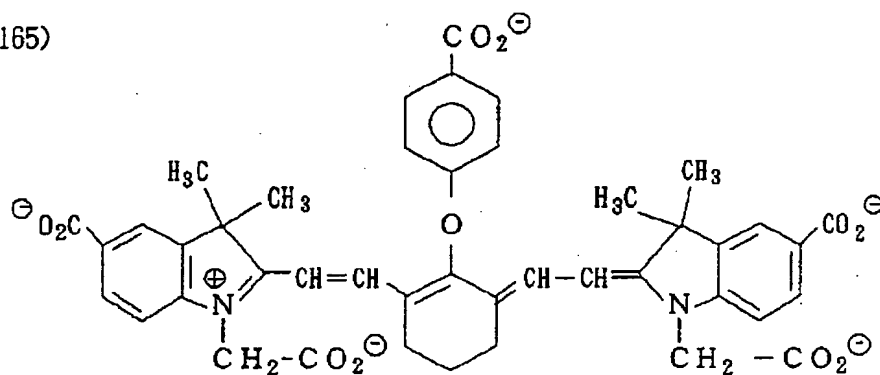
(164)

[Ag⁺]₅

【0122】

【化64】

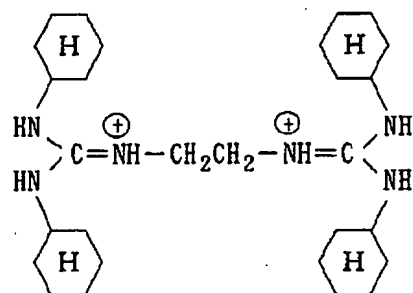
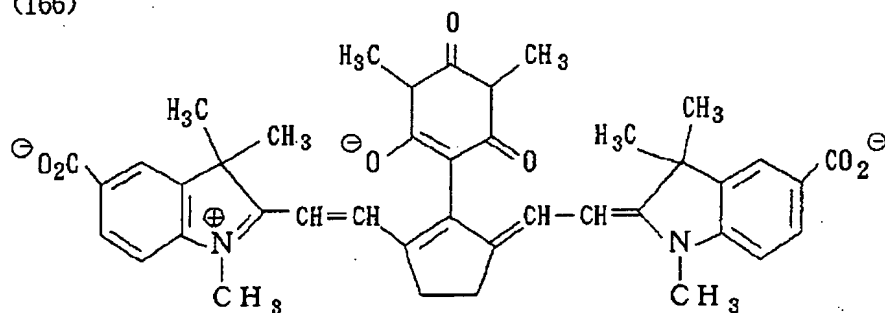
(165)

[Zn²⁺]₂

【0123】

【化65】

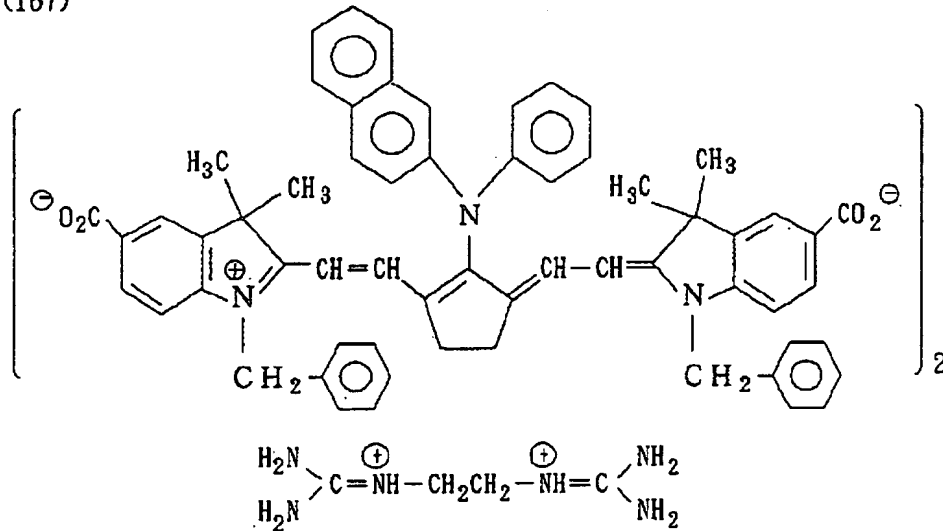
(166)



【0124】

【化66】

(167)



以上のレーキシアニン色素は、下記合成例を参考に合成することができる。

(合成例4)

化合物(131)の合成

合成例1で合成した化合物(1)の結晶4g、水50ミリリットルおよびトリエチルアミン2.6ミリリットルの溶液に、塩化カルシウム2gの水溶液20ミリリットルを加えて1時間攪拌した。析出した沈澱を濾別し、化合物(131)のウェットケーキ11.5gを得た。乾燥重量は3.4gであった。

(合成例5)

化合物(132)の合成

塩化カルシウムの代わりに塩化バリウムを用いた以外は、合成例4と同様に処理し、化合物(132)のウェットケーキ10.6gを得た。乾燥重量は3.4gであった。

(合成例6)

(グアニジン化合物)

化合物(141)の合成

塩化カルシウムの代わりに $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{Cl}_7$ (アルミニウムハイドロクロライド-P、ヘキスト社製)を用いた以外は、合成例4と同様に処理し、化合物(141)のウェットケーキ12.0gを得た。乾燥重量は1.7gであった。

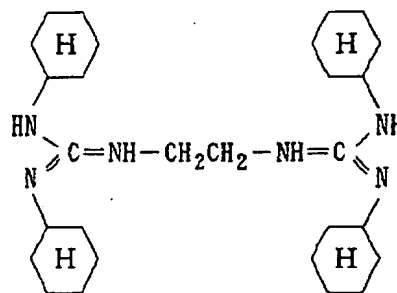
(合成例7)

化合物(138)の合成

合成例1で合成した化合物(1)の結晶4g、メタノール30ミリリットルおよびトリエチルアミン1.7ミリリットルの溶液に、下記のグアニジン化合物3.3gをメタノール20ミリリットルに溶かした溶液を加えた。室温にて3時間攪拌した後、析出した沈澱を濾別し、化合物(138)のウェットケーキ3.9gを得た。乾燥重量は2.1gであった。

【0125】

【化67】



本発明では、赤外線吸収色素を固体微粒子の状態で用いることができる。この場合、固体微粒子の状態とするためには、公知の分散機を用いることができる。分散機の例には、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミルおよびロ

ーラーミルが含まれる。分散機については、特開昭52-92716号公報および国際特許公開88/074794号明細書に記載がある。縦型または横型の媒体分散機が好ましい。

【0126】分散は、適当な媒体(例、水、アルコー

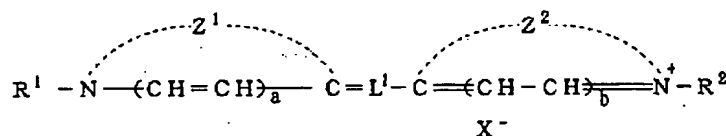
ル)の存在下で実施してもよい。分散用界面活性剤を用いることが好ましい。分散用界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤(特開昭52-92716号公報および国際特許公開S8/074794号明細書記載)が好ましく用いられる。必要に応じて、アニオン性ポリマー、ノニオン性界面活性剤あるいはカチオン性界面活性剤を用いてもよい。

【0127】赤外線吸収色素を適当な溶媒中に溶解した後、その貧溶媒を添加して、微粒子状の粉末を得てもよい。この場合も上記の分散用界面活性剤を用いてもよい。あるいはpHを調整することにより溶解し、次にpHを変化させて色素の微結晶を得てもよい。

【0128】レーキ染料を用いる場合は、適当なpH値で前記式(II)の(D)-A_mに相当するような染料を溶解し、次に前記式(II)のYに相当するようなカチオンの水溶性塩を加えて、レーキ染料の微結晶を析出させてもよい。

【0129】固体微粒子の平均粒子径は、0.005乃至10μmであることが好ましく、0.01乃至1μmであることがより好ましく、0.01乃至0.5μmであることがさらに好ましく、0.01乃至0.11μm

一般式(1)



式中、Z¹ 及びZ² は各々縮環しても良い5または6員の含窒素複素環をそれぞれN-(CH=CH)_a、-C及びC(=CH-CH)_b=N⁺とともに形成するのに必要な非金属原子群を表し、R¹ 及びR² は各々アルキル基、アルケニル基、又はアラルキル基を表し、L¹ は7、9または11個のメチン基が共役二重結合によって連結されて生じる連結基を表し、a及びbは各々0または1を表し、Xはアニオンを表す。

【0135】Z¹ およびZ² で表される縮環してもよい5員または6員の含窒素複素環は、オキサゾール環、イソオキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、ナフトオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ナフトチアゾール環、インドレニン環、ベンゾインドレニン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ナフトイミダゾール環、キノリン環、ピリジン環、ピロピリジン環、フロピロール環、イミダゾキノリン環、イミダゾキノキサリン環等を挙げることができる。好ましくは、ベンゼン環あるいはナフタレン環が縮環した5員の含窒素複素環であり、最も好ましくはインドレニン環またはキノリン環である。これらの環は置換されていてもよい。置換基としては、例えば、炭素原子数1~6の低級アルキル基(例えば、メチル、エチル)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ)、フェノキシ基(例え

であることが最も好ましい。

【0130】固体微粒子中には、赤外線吸収色素が80重量%以上含まれていることが好ましく、90重量%以上含まれていることがさらに好ましく、100重量%含まれていることが最も好ましい。

【0131】赤外線吸収色素の固体微粒子は、感材中の他の赤外線を吸収するもの(コロイド銀、ハロゲン化銀など)と合わせて、950nmにおける透過率が1.7以上になるように添加すればよいが、0.001乃至1g/m²(感光材料)の範囲の塗布量で用いることが好ましく、0.005乃至0.5g/m²の範囲の塗布量で用いることがさらに好ましい。この赤外線吸収色素の塗布量は、赤外線吸収色素を、以下に述べるオイル組成物又はポリマー組成物として添加する場合にも適用できる。

【0132】次に本発明で好ましく用いられる一般式(1)、(2)、(3)で表される赤外線吸収色素について説明する。

【0133】一般式(1)を詳述する。

【0134】

【化68】

ば、無置換のフェノキシ、p-クロロフェノキシ)、ハロゲン原子(Cl、Br、F)、アルコキシカルボニル基(例えば、エトキシカルボニル)、シアノ基、ニトロ基などを挙げることができる。

【0136】R¹ 及びR² で表されるアルキル基は、炭素数が1から20、より好ましくは1から12のアルキル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル)である。また、ハロゲン原子(F、Cl、Br)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル)またはヒドロキシ基等で置換されていてもよい。

【0137】R¹ 及びR² で表されるアラルキル基は、7~12の炭素数を有するアラルキル基が好ましく(例えば、ベンジル、フェネチル)、置換基(例えば、メチル、アルコキシ、クロル原子)を有していてもよい。

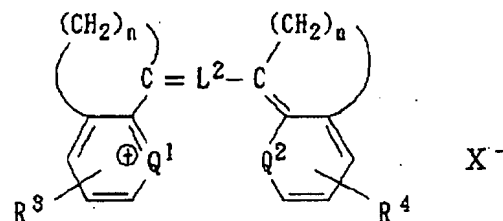
【0138】R¹ 及びR² で表されるアルケニル基は、2~10の炭素数を有するアルケニル基が好ましく、例えば、2-ペンテニル基、ビニル基、アリル基、2-ブテニル基、1-プロペニル基を挙げることができる。

【0139】L¹ は7、9または11個のメチン基が共役二重結合によって連結されて生じる連結基を表し、3個のメチン基が結合してシクロペンテン環またはシクロ

ヘキセン環を形成しても良い。

【0140】Xで表されるアニオンとしては、ハロゲンイオン(Cl、Br、I)、p-トルエンスルホン酸イオン、エチル硫酸イオン、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^-

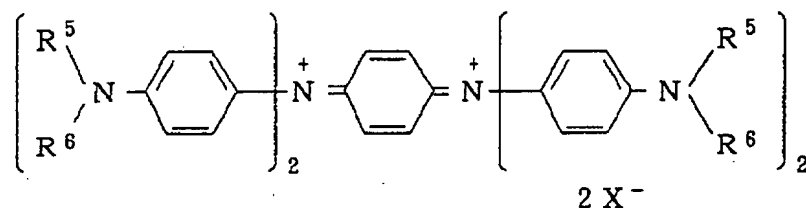
一般式(2)



式中、 Q^1 及び Q^2 は各々酸素原子又は硫黄原子を表し、 R^3 及び R^4 は水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 L^2 は3または5個のメチン基が共役二重結合によって連結されて生じる連結基を表し、 n は0、2または3を表し、Xはアニオンを表す。

【0143】 R^3 及び R^4 で表されるアルキル基は、好ましくは炭素数が1から20、より好ましくは1から12のアルキル基(メチル、エチル、n-ブチル、オクチル、ドデシル基等)を表し、ハロゲン原子(F、Cl、

一般式(3)



式中、 R^5 及び R^6 は各々アルキル基を表し、Xはアニオンを表す。

【0146】 R^5 及び R^6 で表されるアルキル基は、好ましくは炭素数1から20、より好ましくは1から12のアルキル基(メチル、エチル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル等)である。Xで表されるアニオンは

4^- 等が挙げられる。

【0141】一般式(2)について詳述する。

【0142】

【化69】

Br)、ヒドロキシ基等で置換されていてもよい。 R^3 及び R^4 によって表されるアリール基は、フェニル基が好ましく、メチル基、メトキシ基、ハロゲン原子(F、Cl、Br)等で置換されていてもよい。Xで表されるアニオンは前記一般式(1)のXと同義である。

【0144】一般式(3)について詳述する。

【0145】

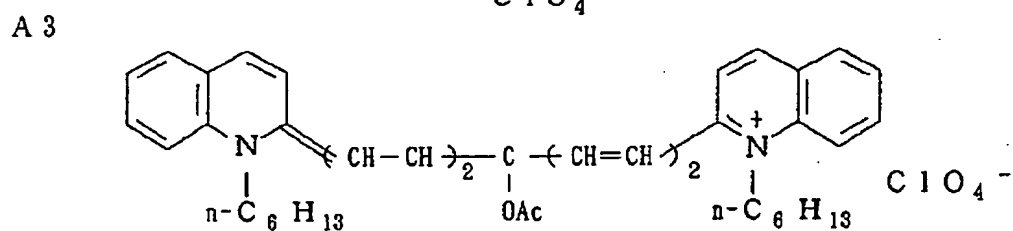
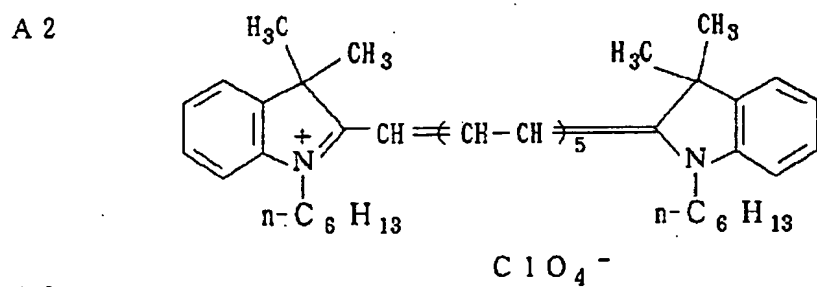
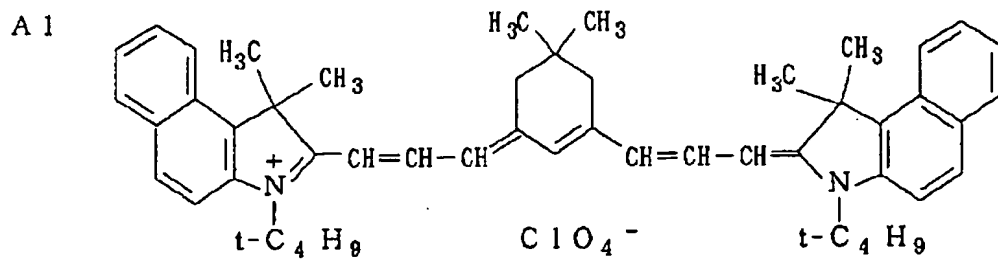
【化70】

前記一般式(1)のXと同義である。

【0147】本発明の具体例を以下に示すが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

【0148】

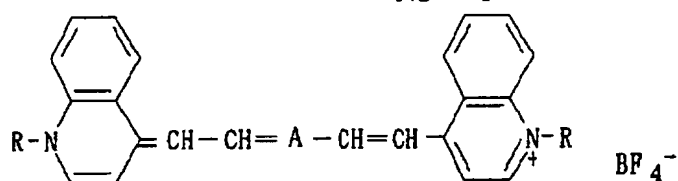
【化71】



A c : アセチル基

【0149】

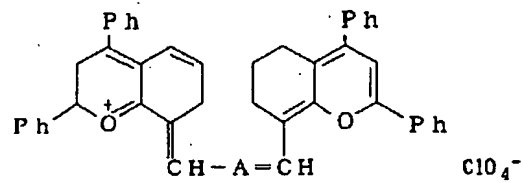
【化72】



化合物	R	A
A 4	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$
A 5	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	$=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$
A 6	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	

【0150】

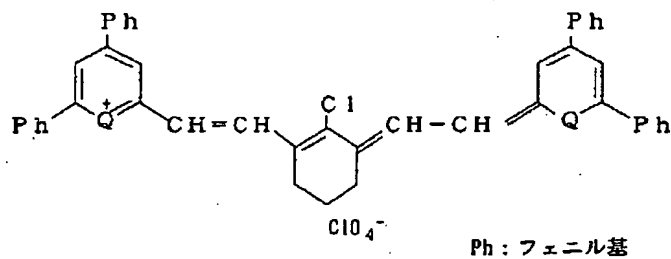
【化73】



化合物	A
A 7	-CH=
A 8	-CH=CH-CH=

【0151】

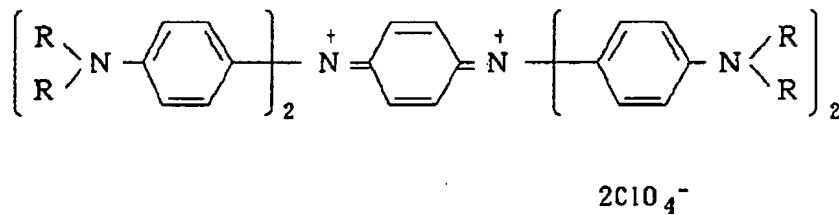
【化74】



化合物	Q
A 9	O
A 10	S

【0152】

【化75】



化合物	R
A 11	n-C ₂ H ₅
A 12	n-C ₄ H ₉
A 13	n-C ₆ H ₁₃

本発明における一般式(1)の赤外線吸収色素は、特開昭46-14830号、同52-110727号、同62-123454号を参考にして合成できる。一般式(2)の赤外線吸収色素は、US3,417,083号、一般式(3)の赤外線吸収色素は特公昭43-25

335号を参考にして合成できる。

【0153】本発明で用いる赤外線吸収色素をオイル組成物又はポリマー組成物として用いる方法として以下の(1)～(4)方法を挙げることができる。これらの方法のうち、(1)が好ましい。

【0154】(1)化合物をオイル、すなわち実質的に水不溶で沸点が約160℃以上の高沸点溶媒に溶解した液を親水性コロイド溶液に加えて分散する方法。この高沸点溶媒としては、米国特許第2,322,027号に記載されているような、例えばフタル酸アルキルエステル(ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど)、リン酸エステル(ジフェニルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、ジオクチルブチルフォスフェート)、クエン酸エステル(例えばアセチルクエン酸トリブチル)、安息香酸エステル(例えば安息香酸オクチル)、アルキルアミド(例えばジエチルラウリルアミド)、脂肪酸エステル(例えばジブトキシエチルサクシネート、ジエチルアゼレート)、トリメシン酸エステル(例えばトリメシン酸トリブチル)などが使用できる。また、沸点約30℃ないし約150℃の有機溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸ブチルの如き低級アルキルアセテート、プロピオン酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、 β -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテートや水に溶解しやすい溶媒、例えばメタノールやエタノール等のアルコールを用いることもできる。

【0155】ここで赤外線吸収色素と高沸点溶媒の使用比率としては10~1/10(重量比)が好ましい。

【0156】(2)上記(1)で高沸点溶媒に代えて、又は高沸点溶媒と併用してポリマーすなわち水不溶性かつ有機溶剤可溶性の重合体を用いる方法。赤外線吸収色素と、上記(1)の高沸点溶媒に代えて用いるポリマーとの使用比率、又は赤外線吸収色素と、高沸点溶媒および高沸点溶媒と併用して用いるポリマーとの使用比率は、10~1/10(重量比)が好ましい。

【0157】この方法に関しては例えば特開平5-45794号、同5-45789号、特開平5-158190号等に記載されている。

【0158】(3)本発明で用いる赤外線吸収色素およびその他の添加物を写真乳剤層その他の親水性コロイド層充填ポリマーラテックス組成物として含ませる方法。

【0159】前記ポリマーラテックスとしては例えば、ポリウレタンポリマー、ビニルモノマーから重合されるポリマー(適当なビニルモノマーとしてはアクリル酸エステル(メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、ドデシルアクリレート、グリシジルアクリレート等)、 α -置換アクリル酸エステル(メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等)、アクリルアミド(ブチルアクリルアミド、ヘキシルアクリルアミド等)、 α -置換アクリルアミド(ブチルメタクリルアミド、ジブチルメタクリルアミド等)、ビニルエステル(酢酸ビニル、酪酸ビニル等)、ハロゲン化ビニル(塩化ビニル等)、ハロゲン化ビニリデン(塩化ビニリデン

等)、ビニルエーテル(ビニルメチルエーテル、ビニルオクチルエーテル等)、スチレン、 X -置換スチレン(α -メチルスチレン等)、核置換スチレン(ヒドロキシスチレン、クロロスチレン、メチルスチレン等)、エチレン、プロピレン、ブチレン、ブタジエン、アクリロニトリル等を挙げることができる。これらは単独でも2種以上を組合せてもよいし、他のビニルモノマーをマイナー成分として混合してもよい。他のビニルモノマーとしては、イタコン酸、アクリル酸、メタアクリル酸、ヒドロキシアルキルアクリレート、ヒドロキシアルキルメタクリレート、スルホアルキルアクリレート、スルホアルキルメタクリレート、スチレンスルホン酸等が挙げられる。)等を用いることができる。

【0160】これら充填ポリマーラテックスは、特公昭51-39853号、特開昭51-59943号、同53-137131号、同54-32552号、同54-107941号、同55-133465号、同56-19043号、同56-19047号、同56-126830号、同58-149038号に記載の方法に準じて製造できる。

【0161】ここで化合物とポリマーラテックスの使用比率としては10~1/10(重量比)が好ましい。

【0162】(4)上記(1)で高沸点溶媒に代えて、又は高沸点溶媒と併用して親水性ポリマーを用いる方法。この方法に関しては例えば米国特許3,619,195号、西独特許1,957,467号に記載されている。赤外線吸収色素と、上記(1)の高沸点溶媒に代えて用いる親水性ポリマーとの使用比率、又は赤外線吸収色素と、高沸点溶媒および高沸点溶媒と併用して用いる親水性ポリマーとの使用比率は、10~1/10(重量比)が好ましい。

【0163】本発明で用いる赤外線吸収色素は、現像処理で溶出しにくい色素であり、また、吸収スペクトルの形及び極大吸収波長が現像処理前後で実質的に変化しない赤外線吸収色素が好ましい。

【0164】オイル組成物又はポリマー組成物の形で添加された本発明で用いる赤外線吸収色素は、感光材料中の λ_{max} が700以上、1400nm以下であり、半導体レーザーを露光装置に用いた赤外感材では好ましくは λ_{max} が750~900nmであり、感光材料の撮影装置あるいは自動現像装置に於ける位置検出に用いる場合には好ましくは λ_{max} が900nm~1000nmであり、可視部(400~700nm)の吸収が少ないかあっても写真性に無害である。

【0165】本発明において、700nm~1100nmの赤外領域に吸収極大波長を有する色素は、固体微粒子の状態(以下、「固体微粒子状赤外線吸収色素」と呼ぶ)であっても、油滴分散物の状態(以下、「油滴分散状赤外線吸収色素」と呼ぶ)であっても、感光性乳剤層、非感光性親水性コロイド層のいずれに添加しても構

われないが、ハレーション防止層、中間層、イエローフィルター層、保護層のような非感光性親水性コロイド層に添加する方が好ましい。ハレーション防止層がより好ましい。

【0166】赤外線吸収色素の塗布量は、いかなる量であってもよいが、感材中の他の赤外線を吸収するもの（例えば、コロイド銀（黒色及び黄色のもの）、ハロゲン化銀など）とあわせて、950nmにおける透過濃度が、1.7以上であることが必要である。

【0167】より好ましくは、透過濃度が1.8以上、さらに好ましくは、1.9以上である。

【0168】赤外線吸収色素と感材中の他の赤外線を吸収するもの（例えば、コロイド銀、ハロゲン化銀など）の950nmにおける透過濃度を与える比率は、写真性能を考慮して決定するのが良い。

【0169】例えば、赤外線吸収色素の比率が減り、黒色コロイド銀の比率が増えると、前記のようにバック面側からの露光による撮影日時などが写り難くなる。

【0170】本発明の感光材料は、支持体上に少なくとも1層の感光性層が設けられていればよい。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料である。該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には非感光性層を設けてもよい。黒色コロイド銀を含む非感光性親水性コロイド層は、支持体に最も近い感光性ハロゲン化銀乳剤層よりも支持体に近く設けられることが好ましい。これらには、後述のカプラー、DIR化合物、混色防止剤等が含まれていてもよい。各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、DE 1,121,470あるいはGB 923,045に記載されているように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層を、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましい。また、特開昭57-112751、同62-200350、同62-206541、62-206543に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

【0171】具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層（BL）／高感度青感光性層（BH）／高感度緑感光性層（GH）／低感度緑感光性層（GL）／高感度赤感光性層（RH）／低感度赤感光性層（RL）の順、またはBH／BL／GL／GH／RH／RLの順、またはBH／BL／GH／GL／RL／RHの順等に設置することができる。

【0172】また特公昭 55-34932 公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／GH／RH／GL／RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738、同62-63936に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／GL／RL／GH／RHの順に配列することもできる。

【0173】また特公昭49-15495に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層／高感度乳剤層／低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

【0174】その他、高感度乳剤層／低感度乳剤層／中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層／中感度乳剤層／高感度乳剤層の順に配置されていてもよい。

【0175】また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

【0176】色再現性を改良するために、US 4,663,271、同 4,705,744、同 4,707,436、特開昭62-160448、同63-89850の明細書に記載の、BL、GL、RLなどの主感光層と分光感度分布が異なる重層効果のドナー層（CL）を主感光層に隣接もしくは近接して配置することが好ましい。

【0177】本発明に用いられる好ましいハロゲン化銀は約30モル%以下のヨウ化銀を含む、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、もしくはヨウ塩臭化銀である。特に好ましいのは約2モル%から約10モル%までのヨウ化銀を含むヨウ臭化銀もしくはヨウ塩臭化銀である。

【0178】写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。

【0179】ハロゲン化銀の粒径は、約0.2 μ m以下の微粒子でも投影面積直径が約10 μ mに至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。

【0180】本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー（以下、RDと略す）No.17643（1978年12月）、22～23頁、“I. 乳剤製造（Emulsion preparation and types）”、および同No.18716（1979年11月）、648頁、同No.307105（1989年11月）、863～865頁、およびグラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊（P.Glaflkides, Chimie et Physique Photographiques, Paul Montel, 1967）、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊（G.F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, Foc

al Press, 1966)、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊(V. L. Zelikman, et al., Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964)などに記載された方法を用いて調製することができる。

【0181】US 3,574,628、同 3,655,394およびGB 1,413,748に記載された単分散乳剤も好ましい。

【0182】また、アスペクト比が約3以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Gutoff, Photographic Science and Engineering)、第14巻 248~257頁(1970年); US 4,434,226、同 4,414,310、同 4,433,048、同 4,439,520およびGB 2,112,157に記載の方法により簡単に調製することができる。

【0183】結晶構造は一樣なものでも、内部と外部とが異なるハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい。エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、例えばロダゲン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

【0184】上記の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭 63-264740に記載のコア/シェル型内部潜像型乳剤であってもよく、この調製方法は特開昭59-133542に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは現像処理等によって異なるが、3~40nmが好ましく、5~20nmが特に好ましい。

【0185】ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熱成、化学熱成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤はRDNo.17643、同No.18716および同No.307105に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

【0186】本発明の感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。

【0187】US 4,082,553に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、US 4,626,498、特開昭 59-214852に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および/または実質的に非感光性の親水性コロイド層に適用することが好ましい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子とは、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一

様に(非像様に)現像が可能となるハロゲン化銀粒子のことをいい、その調製法は、US 4,626,498、特開昭 59-214852に記載されている。粒子内部がかぶらされたコア/シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、ハロゲン組成が異なってもよい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらされたハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズとしては0.01~0.75 μm 、特に0.05~0.6 μm が好ましい。また、粒子形状は規則的な粒子でもよく、多分散乳剤でもよいが、単分散性(ハロゲン化銀粒子の重量または粒子数の少なくとも95%が平均粒子径の $\pm 40\%$ 以内の粒子径を有するもの)であることが好ましい。

【0188】本発明には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための像様露光時には感光せずに、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカブラされていないほうが好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が0~100モル%であり、必要に応じて塩化銀および/または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を0.5~10モル%含有するものである。微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径(投影面積の円相当直径の平均値)が0.01~0.5 μm が好ましく、0.02~0.2 μm がより好ましい。

【0189】微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。ハロゲン化銀粒子の表面は、光学的に増感される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を含有させることができる。

【0190】本発明の感光材料の塗布銀量は、3.2g/ m^2 以下である。好ましくは、0.5g/ m^2 ~3.2g/ m^2 、より好ましくは1.0g/ m^2 ~3.2g/ m^2 である。ここで、塗布銀量とは、ハロゲン化銀、黒色コロイド銀、黄色コロイド銀などの感材中に含有される全ての銀量をいう。黒色コロイド銀の塗布銀量は、好ましくは、0.1g/ m^2 ~1.0g/ m^2 、より好ましくは0.2g/ m^2 ~0.8g/ m^2 、特に好ましくは0.2g/ m^2 ~0.5g/ m^2 である。

【0191】本発明に使用できる写真用添加剤もRDに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

【0192】

添加剤の種類	R D 17643
1. 化学増感剤	23頁

R D 18716	R D 307105
648 頁右欄	866頁

2. 感度上昇剤		648頁右欄	
3. 分光増感剤、 強色増感剤	23~24頁	648 頁右欄	866 ~868 頁
4. 増白剤	24頁	~649 頁右欄	
5. 光吸収剤、 フィルター 染料、紫外 線吸収剤	25 ~26頁	647 頁右欄	868頁
6. バインダー	26頁	649 頁右欄	873頁
7. 可塑剤、 潤滑剤	27頁	~650 頁左欄	
8. 塗布助剤、 表面活性剤	26 ~27頁	651 頁左欄	873 ~874 頁
9. スタチック 防止剤	27頁	650 頁右欄	876頁
10. マット剤		650 頁右欄	875 ~876 頁
		650 頁右欄	876 ~877 頁
			878 ~879 頁

本発明の感光材料には種々の色素形成カプラーを使用することができるが、以下のカプラーが特に好ましい。

【0193】イエローカプラー：EP 502,424A の式(I)、(II)で表わされるカプラー；EP 513,496A の式(1)、(2)で表わされるカプラー（特に18頁のY-28）；EP 568,037A のクレーム1の式(I)で表わされるカプラー；US 5,066,576のカラム1の45~55行の一般式(I)で表わされるカプラー；特開平4-274425の段落0008の一般式(I)で表わされるカプラー；EP 498,381A1の40頁のクレーム1に記載のカプラー（特に18頁のD-35）；EP 447,969A1の4頁の式(Y)で表わされるカプラー（特にY-1(17頁)、Y-54(41頁)）；US 4,476,219のカラム7の36~58行の式(II)~(IV)で表わされるカプラー（特にII-17,19(カラム17)、II-24(カラム19)）。

【0194】マゼンタカプラー；特開平3-39737(L-57(11頁右下)、L-68(12頁右下)、L-77(13頁右下)；EP 456,257の[A-4]-63(134頁)、[A-4]-73,-75(139頁)；EP 486,965のM-4,-6(26頁)、M-7(27頁)；EP 571,959AのM-45(19頁)；特開平5-204106の(M-1)(6頁)；特開平4-362631の段落0237のM-22。

【0195】シアンカプラー：特開平4-204843のCX-1,3,4,5,11,12,14,15(14~16頁)；特開平4-43345のC-7,10(35頁)、34,35(37頁)、(I-1)、(I-17)(42~43頁)；特開平6-67385の請求項1の一般式(Ia)または(Ib)で表わされるカプラー。ポリマーカプラー：特開平2-44345のP-1,P-5(11頁)。

【0196】発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、US 4,366,237、GB 2,125,570、EP 96,873B、DE 3,234,533に記載のものが好ましい。発色色素の不要吸収を補正するためのカプラーは、EP 456,257A1の5頁に記載の式(CI)、(CII)、(CIII)、(CIV)で表わされるイエローカロードシアンカプラー（特に84頁のYC-86）、該EPに記載のイエローカロードマゼンタカプラーExM-7(202頁)、EX-1(249頁)、EX-7(251頁)、US 4,833,069

に記載のマゼンタカロードシアンカプラーCC-9(カラム8)、CC-13(カラム10)、US 4,837,136の(2)(カラム8)、WO92/11575のクレーム1の式(A)で表わされる無色のマスキングカプラー（特に36~45頁の例示化合物）が好ましい。

【0197】現像主薬酸化物と反応して写真的に有用な化合物残基を放出する化合物（カプラーを含む）としては、以下のものが挙げられる。現像抑制剤放出化合物：EP 378,236A1の11頁に記載の式(I)、(II)、(III)、(IV)で表わされる化合物（特にT-101(30頁)、T-104(31頁)、T-113(36頁)、T-131(45頁)、T-144(51頁)、T-158(58頁)）、EP436,938A2の7頁に記載の式(I)で表わされる化合物（特にD-49(51頁)）、EP 568,037Aの式(1)で表わされる化合物（特に(23)(11頁)）、EP 440,195A2の5~6頁に記載の式(I)、(II)、(III)で表わされる化合物（特に29頁のI-(1)）；漂白促進剤放出化合物：EP 310,125A2の5頁の式(I)、(I')で表わされる化合物（特に1頁の(60)、(61)）及び特開平6-59411の請求項1の式(I)で表わされる化合物（特に(7)(7頁)）；リガンド放出化合物：US 4,555,478のクレーム1に記載のLIG-Xで表わされる化合物（特にカラム12の21~41行目の化合物）；ロイコ色素放出化合物：US 4,749,641のカラム3~8の化合物1~6；蛍光色素放出化合物：US4,774,181のクレーム1のC OUP-DYEで表わされる化合物（特にカラム7~10の化合物1~11）；現像促進剤又はカプラー放出化合物：US 4,656,123のカラム3の式(1)、(2)、(3)で表わされる化合物（特にカラム25の(I-22)）及びEP 450,637A2の75頁36~38行目のExZK-2；離脱して初めて色素となる基を放出する化合物：US 4,857,447のクレーム1の式(I)で表わされる化合物（特にカラム25~36のY-1~Y-19）。

【0198】カプラー以外の添加剤としては、以下のものが好ましい。

【0199】油溶性有機化合物の分散媒：特開昭62-215

272 のP-3, 5, 16, 19, 25, 30, 42, 49, 54, 55, 66, 81, 85, 86, 93 (140~144 頁); 油溶性有機化合物の含浸用ラテックス: US4, 199, 363に記載のラテックス; 現像主薬酸化体スカベンジャー: US 4, 978, 606のカラム2の54~62行の式(I)で表わされる化合物(特にI-, (1), (2), (6), (12) (カラム4~5), US 4, 923, 787のカラム2の5~10行の式(特に化合物1 (カラム3); ステイン防止剤: EP 298321Aの4頁30~33行の式(I)~(III), 特にI-47, 72, III-1, 27(24~48頁); 褪色防止剤: EP 298321AのA-6, 7, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 30, 37, 40, 42, 48, 63, 90, 92, 94, 164 (69~118 頁), US5, 122, 444のカラム25~38のII-1~II-23, 特にIII-10, EP 471347Aの8~12頁のI-1~III-4, 特にII-2, US 5, 139, 931のカラム32~40のA-1~48, 特にA-39, 42; 発色増強剤または混色防止剤の使用量を低減させる素材: EP 411324Aの5~24頁のI-1~II-15, 特にI-46; ホルマリンスカベンジャー: EP 477932Aの24~29頁のSCV-1~28, 特にSCV-8; 硬膜剤: 特開平1-214845の17頁のH-1, 4, 6, 8, 14, US 4, 618, 573のカラム13~23の式(VII)~(XII)で表わされる化合物(H-1~54), 特開平2-214852の8頁右下の式(6)で表わされる化合物(H-1~76), 特にH-14, US 3, 325, 287のクレーム1に記載の化合物; 現像抑制剤プレカーサー: 特開昭62-168139のP-24, 37, 39(6~7 頁); US 5, 019, 492のクレーム1に記載の化合物, 特にカラム7の28, 29; 防腐剤、防黴剤: US 4, 923, 790のカラム3~15のI-1~III-43, 特にII-1, 9, 10, 18, III-25; 安定剤、かぶり防止剤: US 4, 923, 793のカラム6~16のI-1~(14), 特にI-1, 60, (2), (13), US 4, 952, 483のカラム25~32の化合物1~65, 特に36; 化学増感剤: トリフェニルホスフィン セレニド, 特開平5-40324の化合物50; 染料: 特開平3-156450の15~18頁のa-1~b-20, 特にa-1, 12, 18, 27, 35, 36, b-5, 27~29頁のV-1~23, 特にV-1, EP 445627Aの33~55頁のF-I-1~F-II-43, 特にF-I-11, F-II-8, EP 457153Aの17~28頁のIII-1~36, 特にIII-1, 3, WO 88/04794の8~26のDye-1~124の微結晶分散体, EP 319999Aの6~11頁の化合物1~22, 特に化合物1, EP 519306Aの式(1)ないし(3)で表わされる化合物D-1~87(3~28頁), US 4, 268, 622の式(I)で表わされる化合物1~22(カラム3~10), US 4, 923, 788の式(I)で表わされる化合物(1)~(31)(カラム2~9); UV吸収剤: 特開昭46-3335の式(1)で表わされる化合物(18b)~(18r), 101~427(6~9頁), EP 520938Aの式(I)で表わされる化合物(3)~(6)(10~44頁)及び式(III)で表わされる化合物HBT-1~10(14 頁), EP 521823Aの式(1)で表わされる化合物(1)~(31)(カラム2~9)。

【0200】本発明は、一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパーのような種々のカラー感光材料に適用することができる。また、特公平2-32615、実公平

3-39784に記載されているレンズ付きフィルムユニット用に好適である。

【0201】本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のR.D.No.17643の28頁、同No.18716の647頁右欄から648頁左欄、および同No.307105の879頁に記載されている。

【0202】本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が28 μ m以下であることが好ましく、23 μ m以下がより好ましく、18 μ m以下が更に好ましく、16 μ m以下が特に好ましい。また膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。 $T_{1/2}$ は、発色現像液で30℃、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚としたとき、膜厚そのものが1/2に到達するまでの時間と定義する。膜厚は、25℃相対湿度55%調湿下(2日)で測定した膜厚を意味し、 $T_{1/2}$ は、エー・グリーン(A.Green)らのフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photogr.Sci.Eng.), 19巻、2, 124~129頁に記載の型のスエロメーター(膨潤計)を使用することにより測定できる。 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は150~400%が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式:(最大膨潤膜厚-膜厚)/膜厚により計算できる。

【0203】本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が2 μ m~20 μ mの親水性コロイド層(バック層と称す)を設けることが好ましい。このバック層には、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は150~500%が好ましい。

【0204】本発明の感光材料は、前述のR.D.No.17643の28~29頁、同No.18716の651左欄~右欄、および同No.307105の880~881頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

【0205】次に、本発明に使用されるカラーネガフィルム用の処理液について説明する。

【0206】本発明に使用される発色現像液には、特開平4-121739の第9頁右上欄1行~第11頁左下欄4行に記載の化合物を使用することができる。特に迅速な処理を行う場合の発色現像主薬としては、2-メチル-4-[N-エチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]アニリン、2-メチル-4-[N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アミノ]アニリン、2-メチル-4-[N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル)アミノ]アニリンが好ましい。

【0207】これらの発色現像主薬は発色現像液1リットルあたり0.01~0.08モルの範囲で使用することが好まし

く、特に 0.015～0.06モル、更には0.02～0.05モルの範囲で使用する事が好ましい。また発色現像液の補充液には、この濃度の 1.1～3 倍の発色現像主薬を含有させておくことが好ましく、特に 1.3～2.5倍を含有させておくことが好ましい。

【0208】発色現像液の保恒剤としては、ヒドロキシルアミンが広範に使用できるが、より高い保恒性が必要な場合は、アルキル基やヒドロキシルアルキル基、スルホアルキル基、カルボキシルアルキル基などの置換基を有するヒドロキシルアミン誘導体が好ましく、具体的には N, N-ジ(スルホエチル)ヒドロキシルアミン、モノメチルヒドロキシルアミン、ジメチルヒドロキシルアミン、モノエチルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、N, N-ジ(カルボキシエチル)ヒドロキシルアミンが好ましい。上記の中でも、特に N, N-ジ(スルホエチル)ヒドロキシルアミンが好ましい。これらはヒドロキシルアミンと併用してもよいが、好ましくはヒドロキシルアミンの代わりに、1種または2種以上使用することが好ましい。

【0209】保恒剤は1リットルあたり0.02～0.2モルの範囲で使用する事が好ましく、特に0.03～0.15モル、更には0.04～0.1モルの範囲で使用する事が好ましい。また補充液においては、発色現像主薬の場合と同様に、母液(処理タンク液)の1.1～3倍の濃度で保恒剤を含有させておくことが好ましい。

【0210】発色現像液には、発色現像主薬の酸化物のタール化防止剤として亜硫酸塩が使用される。亜硫酸塩は1リットルあたり0.01～0.05モルの範囲で使用する事が好ましく、特に0.02～0.04モルの範囲が好ましい。補充液においては、これらの1.1～3倍の濃度で使用する事が好ましい。

【0211】また、発色現像液のpHは9.8～11.0の範囲が好ましいが、特に10.0～10.5が好ましく、また補充液においては、これらの値から0.1～1.0の範囲で高い値に設定しておくことが好ましい。このようなpHを安定して維持するには、炭酸塩、リン酸塩、スルホサリチル酸塩、ホウ酸塩などの公知の緩衝剤が使用される。

【0212】発色現像液の補充量は、感光材料1m²あたり80～1300ミリリットルが好ましいが、環境汚濁負荷の低減の観点から、より少ない方が好ましく、具体的には80～600ミリリットル、更には80～400ミリリットルが好ましい。

【0213】発色現像液中の臭化物イオン濃度は、通常、1リットルあたり0.01～0.06モルであるが、感度を保持しつつカブリを抑制してディスクリミネーションを向上させ、かつ、粒状性を良好化させる目的からは、1リットルあたり0.015～0.03モルに設定することが好ましい。臭化物イオン濃度をこのような範囲に設定する場合に、補充液には下記の式で算出した臭化物イオンを含有させればよい。ただし、Cが負になる時は、補充液には

臭化物イオンを含有させないことが好ましい。

$$【0214】C = A - W / V$$

C：発色現像補充液中の臭化物イオン濃度(モル/リットル)

A：目標とする発色現像液中の臭化物イオン濃度(モル/リットル)

W：1m²の感光材料を発色現像した場合に、感光材料から発色現像液に溶出する臭化物イオンの量(モル)

V：1m²の感光材料に対する発色現像補充液の補充量(リットル)

また、補充量を低減した場合や、高い臭化物イオン濃度に設定した場合、感度を高める方法として、1-フェニル-3-ピラゾリドンや1-フェニル-2-メチル-2-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドンに代表されるピラゾリドン類や3,6-ジチア-1,8-オクタンジオールに代表されるチオエーテル化合物などの現像促進剤を使用することも好ましい。

【0215】本発明における漂白能を有する処理液には、特開平4-125558の第4頁左下欄16行～第7頁左下欄6行に記載された化合物や処理条件を適用することができる。

【0216】漂白剤は酸化還元電位が150mV以上のものが好ましいが、その具体例としては特開平5-72694、同5-173312に記載のものが好ましく、特に1,3-ジアミノプロパン四酢酸、特開平5-173312号第7頁の具体例1の化合物の第二鉄錯塩が好ましい。

【0217】また、漂白剤の生分解性を向上させるには、特開平4-251845、同4-268552、EP588,289、同591,934、特開平6-208213に記載の化合物第二鉄錯塩を漂白剤として使用することが好ましい。これらの漂白剤の濃度は、漂白能を有する液1リットルあたり0.05～0.3モルが好ましく、特に環境への排出量を低減する目的から、0.1モル～0.15モルで設計することが好ましい。また、漂白能を有する液が漂液の場合は、1リットルあたり0.2モル～1モルの臭化物を含有させることが好ましく、特に0.3～0.8モルを含有させることが好ましい。

【0218】漂白能を有する液の補充液には、基本的に以下の式で算出される各成分の濃度を含有させる。これにより、母液中の濃度を一定に維持することができる。

$$【0219】$$

$$C_R = C_T \times (V_1 + V_2) / V_1 + C_P$$

C_R：補充液中の成分の濃度

C_T：母液(処理タンク液)中の成分の濃度

C_P：処理中に消費された成分の濃度

V₁：1m²の感光材料に対する漂白能を有する補充液の補充量(ミリリットル)

V₂：1m²の感光材料による前浴からの持ち込み量(ミリリットル)

その他、漂液にはpH緩衝剤を含有させることが好まし

く、特にコハク酸、マレイン酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸など、臭気の少ないジカルボン酸を含有させることが好ましい。また、特開昭53-95630、R DN o.17129、US 3,893,858に記載の公知の漂白促進剤を使用することも好ましい。

【0220】漂白液には、感光材料1 m^2 あたり50～100ミリリットルの漂白補充液を補充することが好ましく、特に80～500ミリリットル、さらには100～300ミリリットルの補充をすることが好ましい。さらに漂白液にはエアレーションを行なうことが好ましい。

【0221】定着能を有する処理液については、特開平4-125558の第7頁左下欄10行～第8頁右下欄19行に記載の化合物や処理条件を適用することができる。

【0222】特に、定着速度と保恒性を向上させるために、特開平6-301169の一般式(I)と(II)で表される化合物を、単独あるいは併用して定着能を有する処理液に含有させることが好ましい。またp-トルエンスルフィン酸塩をはじめ、特開平1-224762に記載のスルフィン酸を使用することも、保恒性の向上の上で好ましい。

【0223】漂白能を有する液や定着能を有する液には、脱銀性の向上の観点からカチオンとしてアンモニウムを用いることが好ましいが、環境汚染低減の目的からは、アンモニウムを減少或いはゼロにする方が好ましい。

【0224】漂白、漂白定着、定着工程においては、特開平1-309059に記載のジェット攪拌を行なうことが特に好ましい。

【0225】漂白定着また定着工程における補充液の補充量は、感光材料1 m^2 あたり100～1000ミリリットルであり、好ましくは150～700ミリリットル、特に好ましくは200～600ミリリットルである。

【0226】漂白定着や定着工程には、各種の銀回収装置をインラインやオフラインで設置して銀を回収することが好ましい。インラインで設置することにより、液中の銀濃度を低減して処理できる結果、補充量を減少させることができる。また、オフラインで銀回収して残液を補充液として再利用することも好ましい。

【0227】漂白定着工程や定着工程は複数の処理タンクで構成することができ、各タンクはカスケード配管して多段向流方式にすることが好ましい。現像機の大さとのバランスから、一般には2タンクカスケード構成が効率的であり、前段のタンクと後段のタンクにおける処理時間の比は、0.5:1～1:0.5の範囲にすることが好ましく、特に0.8:1～1:0.8の範囲が好ましい。

【0228】漂白定着液や定着液には、保恒性の向上の観点から金属錯体になっていない遊離のキレート剤を存在させることが好ましいが、これらのキレート剤としては、漂白液に関して記載した生分解性キレート剤を使用することが好ましい。

【0229】水洗および安定化工程に関しては、上記の特開平4-125558、第12頁右下欄6行～第13頁右下欄第16行に記載の内容を好ましく適用することができる。特に、安定液にはホルムアルデヒドに代わってEP 504,609、同519,190に記載のアゾリルメチルアミン類や特開平4-362943に記載のN-メチロールアゾール類を使用することや、マゼンタカプラーを二当量化してホルムアルデヒドなどの画像安定化剤を含まない界面活性剤の液にすることが、作業環境の保全の観点から好ましい。

【0230】また、感光材料に塗布された磁気記録層へのゴミの付着を軽減するには、特開平6-289559に記載の安定液が好ましく使用できる。

【0231】水洗および安定液の補充量は、感光材料1 m^2 あたり80～1000ミリリットルが好ましく、特に100～500ミリリットル、さらには150～300ミリリットルが、水洗または安定化機能の確保と環境保全のための廃液減少の両面から好ましい範囲である。このような補充量で行なう処理においては、バクテリアや菌の繁殖防止のために、チアベンダゾール、1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチルイソチアゾリン-3-オンのような公知の防黴剤やゲンタマイシンのような抗生物質、イオン交換樹脂等によって脱イオン処理した水を用いることが好ましい。脱イオン水と防黴剤や抗生物質は、併用することがより効果的である。

【0232】また、水洗または安定液タンク内の液は、特開平3-46652、同3-53246、同3-35542、同3-121448、同3-126030に記載の逆浸透膜処理を行なって補充量を減少させることも好ましく、この場合の逆浸透膜は、低圧逆浸透膜であることが好ましい。

【0233】本発明における処理においては、発明協会公開技報、公技番号94-4992に開示された処理液の蒸発補正を実施することが特に好ましい。特に第2頁の(式-1)に基づいて、現像機設置環境の温度及び湿度情報を用いて補正する方法が好ましい。蒸発補正に使用する水は、水洗の補充タンクから採取することが好ましく、その場合は水洗補充水として脱イオン水を用いることが好ましい。

【0234】本発明に用いられる処理剤としては、上記公開技報の第3頁右欄15行から第4頁左欄32行に記載のものが好ましい。また、これに用いる現像機としては、第3頁右欄の第22行から28行に記載のフィルムプロセサーが好ましい。

【0235】本発明を実施するに好ましい処理剤、自動現像機、蒸発補正方式の具体例については、上記の公開技報の第5頁右欄11行から第7頁右欄最終行までに記載されている。

【0236】本発明に使用される処理剤の供給形態は、使用液状態の濃度または濃縮された形の液剤、あるいは顆粒、粉末、錠剤、ペースト状、乳液など、いかなる形態でもよい。このような処理剤の例として、特開昭63-1

7453には低酸素透過性の容器に収納した液剤、特開平4-19655、同4-230748には真空包装した粉末あるいは顆粒、同4-221951には水溶性ポリマーを含有させた顆粒、特開昭51-61837、特開平6-102628には錠剤、特表昭57-500485にはペースト状の処理剤が開示されており、いずれも好ましく使用できるが、使用時の簡便性の面から、予め使用状態の濃度で調製してある液体を使用することが好ましい。

【0237】これらの処理剤を収納する容器には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニール、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンなどが、単独あるいは複合材料として使用される。これらは要求される酸素透過性のレベルに合わせて選択される。発色現像液などの酸化されやすい液に対しては、低酸素透過性の素材が好ましく、具体的にはポリエチレンテレフタレートやポリエチレンとナイロンの複合材料が好ましい。これらの材料は500～1500 μm の厚さで、容器に使用され、酸素透過性を20ミリリットル/ $\text{m}^2 \cdot 24\text{hrs} \cdot \text{atm}$ 以下にすることが好ましい。

【0238】次に本発明に使用されるカラー反転フィルム用の処理液について説明する。

【0239】カラー反転フィルム用の処理については、アズテック有限会社発行の公知技術第6号(1991年4月1日)第1頁5行～第10頁5行、及び第15頁8行～第24頁2行に詳細に記載されており、その内容はいずれも好ましく適用することができる。

【0240】カラー反転フィルムの処理においては、画像安定化剤は調整浴が最終浴に含有される。このような画像安定化剤としては、ホルマリンのほかホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム、N-メチロールアゾール類があげられるが、作業環境の観点からホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウムかN-メチロールアゾール類が好ましく、N-メチロールアゾール類としては、特にN-メチロールトリアゾールが好ましい。また、カラーネガフィルムの処理において記載した発色現像液、漂白液、定着液、水洗水などに関する内容は、カラー反転フィルムの処理にも好ましく適用できる。

【0241】上記の内容を含む好ましいカラー反転フィルムの処理剤として、イーストマンコダック社のE-6処理剤及び富士写真フィルム(株)のCR-56処理剤をあげることができる。

【0242】次に、本発明に用いられる磁気記録層について説明する。

【0243】本発明に用いられる磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分散した水性もしくは有機溶媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。

【0244】本発明で用いられる磁性体粒子は、 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ などの強磁性酸化鉄、Co被着 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、Co被着マグネタイト、Co含有マグネタイト、強磁性二酸化クロム、強磁性金属、強磁性合金、六方晶系のBaフェライ

ト、Srフェライト、Pbフェライト、Caフェライトなどを使用できる。Co被着 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ などのCo被着強磁性酸化鉄が好ましい。形状としては針状、米粒状、球状、立方体状、板状等いずれでもよい。比表面積では S_{BET} で20 m^2/g 以上が好ましく、30 m^2/g 以上が特に好ましい。強磁性体の飽和磁化(σ_s)は、好ましくは $3.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5 \text{ A/m}$ であり、特に好ましくは $4.0 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^5 \text{ A/m}$ である。強磁性体粒子を、シリカおよび/またはアルミナや有機素材による表面処理を施してもよい。さらに、磁性体粒子は特開平6-161032に記載された如くその表面にシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。又特開平4-259911、同5-81652号に記載の表面に無機、有機物を被覆した磁性体粒子も使用できる。

【0245】磁性体粒子に用いられるバインダーは、特開平4-219569に記載の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂、反応型樹脂、酸、アルカリ又は生分解性ポリマー、天然物重合体(セルロース誘導体、糖誘導体など)およびそれらの混合物を使用することができ、上記の樹脂のT_gは-40℃～300℃、重量平均分子量は0.2万～100万である。例えばビニル系共重合体、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリプロピオネートなどのセルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂を挙げることができ、ゼラチンも好ましい。特にセルロースジ(トリ)アセテートが好ましい。バインダーは、エポキシ系、アジリジン系、イソシアネート系の架橋剤を添加して硬化処理することができる。イソシアネート系の架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、などのイソシアネート類、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの反応生成物(例えば、トリレンジイソシアネート3molとトリメチロールプロパン1molの反応生成物)、及びこれらのイソシアネート類の縮合により生成したポリイソシアネートなどがあげられ、例えば特開平6-59357に記載されている。

【0246】前述の磁性体を上記バインダー中に分散する方法は、特開平6-35092に記載されている方法のように、ニーダー、ピン型ミル、アニュラー型ミルなどが好ましく併用も好ましい。特開平5-088283に記載の分散剤や、その他の公知の分散剤が使用できる。磁気記録層の厚みは0.1 μm ～10 μm 、好ましくは0.2 μm ～5 μm 、より好ましくは0.3 μm ～3 μm である。磁性体粒子とバインダーの重量比は好ましくは0.5:100～60:100からなり、より好ましくは1:100～30:100である。

【0247】磁性体粒子の塗布量は0.005～3g/ m^2 、好ましくは0.01～2g/ m^2 、さらに好ましくは0.02～0.5g/ m^2 である。磁気記録層の透過イエロー濃度は、

0.01~0.50が好ましく、0.03~0.20がより好ましく、0.04~0.15が特に好ましい。磁気記録層は、写真用支持体の裏面に塗布又は印刷によって全面またはストライプ状に設けることができる。磁気記録層を塗布する方法としてはエアードクター、ブレード、エアナイフ、スクイズ、含浸、リバースロール、トランスファーロール、グラビヤ、キス、キャスト、スプレイ、ディップ、バー、エクストリュージョン等が利用でき、特開平5-341436等に記載の塗布液が好ましい。

【0248】磁気記録層に、潤滑性向上、カール調節、帯電防止、接着防止、ヘッド研磨などの機能を合せ持たせてもよいし、別の機能性層を設けて、これらの機能を付与させてもよく、粒子の少なくとも1種以上がモース硬度が5以上の非球形無機粒子の研磨剤が好ましい。非球形無機粒子の組成としては、酸化アルミニウム、酸化クロム、二酸化珪素、二酸化チタン、シリコンカーバイド等の酸化物、炭化珪素、炭化チタン等の炭化物、ダイヤモンド等の微粉末が好ましい。これらの研磨剤は、その表面をシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。これらの粒子は磁気記録層に添加してもよく、また磁気記録層上にオーバーコート（例えば保護層、潤滑剤層など）してもよい。この時使用するバインダーは前述のものが使用でき、好ましくは磁気記録層のバインダーと同じものがよい。磁気記録層を有する感材については、US 5,336,589、同 5,250,404、同 5,229,259、同 5,215,874、EP 466,130に記載されている。

【0249】次に磁気記録層を用いる場合の本発明に用いられるポリエステル支持体について記すが、後述する感材、処理、カートリッジ及び実施例なども含め詳細については、公開技報、公技番号94-6023(発明協会;1994.3.15.)に記載されている。本発明に用いられるポリエステルはジオールと芳香族ジカルボン酸を必須成分として形成され、芳香族ジカルボン酸として2, 6-, 1, 5-, 1, 4-, 及び2, 7-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジオールとしてジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールが挙げられる。この重合ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメタノールテレフタレート等のホモポリマーを挙げることができる。特に好ましいのは2, 6-ナフタレンジカルボン酸を50モル%~100モル%含むポリエステルである。中でも特に好ましいのはポリエチレン 2, 6-ナフタレートである。平均分子量の範囲は約 5,000ないし 200,000である。本発明のポリエステルのTgは50℃以上であり、さらに90℃以上が好ましい。

【0250】次にポリエステル支持体は、巻き癖をつきにくくするために熱処理温度は40℃以上Tg未満、より好

ましくはTg-20℃以上Tg未満で熱処理を行う。熱処理はこの温度範囲内の一定温度で実施してもよく、冷却しながら熱処理してもよい。この熱処理時間は、0.1時間以上1500時間以下、さらに好ましくは0.5時間以上200時間以下である。支持体の熱処理は、ロール状で実施してもよく、またウェブ状で搬送しながら実施してもよい。表面に凹凸を付与し（例えばSnO₂やSb₂O₃等の導電性無機微粒子を塗布する）、面状改良を図ってもよい。又端部にローレットを付与し端部のみ少し高くすることで巻芯部の切り口写りを防止するなどの工夫を行うことが望ましい。これらの熱処理は支持体製膜後、表面処理後、バック層塗布後（帯電防止剤、滑り剤等）、下塗り塗布後のどの段階で実施してもよい。好ましいのは帯電防止剤塗布後である。

【0251】このポリエステルには紫外線吸収剤を練り込んでもよい。又ライトバイピンク防止のため、三菱化成製のDiaresin、日本化薬製のKayaset等ポリエステル用として市販されている染料または顔料を練り込むことにより目的を達成することが可能である。

【0252】次に、磁気記録層を用いる場合の本発明では支持体と感材構成層を接着させるために、表面処理することが好ましい。薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理が挙げられる。表面処理の中でも好ましいのは、紫外線照射処理、火焰処理、コロナ処理、グロー処理である。

【0253】次に下塗法について述べると、単層でもよく2層以上でもよい。下塗層用バインダーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた単量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、ゼラチンが挙げられる。支持体を膨潤させる化合物としてレゾルシンとp-クロルフェノールがある。下塗層にはゼラチン硬化剤としてはクロム塩（クロム明ばんなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど）、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物（2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンなど）、エピクロルヒドリン樹脂、活性ビニルスルホン化合物などを挙げることができる。SiO₂、TiO₂、無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合体微粒子（0.01~10μm）をマット剤として含有させてもよい。

【0254】また磁気記録層を用いる場合の本発明においては、帯電防止剤が好ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、カルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カチオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げることができる。

【0255】帯電防止剤として最も好ましいものは、Z

SnO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 BaO 、 MoO_3 、 V_2O_5 の中から選ばれた少なくとも1種の体積抵抗率が $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である粒子サイズ $0.001 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物(Sb 、 P 、 B 、 In 、 S 、 Si 、 C など)の微粒子、更にはゾル状の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。

【0256】感材への含有量としては、 $5 \sim 500 \text{mg/m}^2$ が好ましく特に好ましくは $10 \sim 350 \text{mg/m}^2$ である。導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物とバインダーの量の比は $1/300 \sim 100/1$ が好ましく、より好ましくは $1/100 \sim 100/5$ である。

【0257】磁気記録層を用いる場合の本発明の感材には滑り性がある事が好ましい。滑り剤含有層は感光層面、バック面ともに用いることが好ましい。好ましい滑り性としては動摩擦係数で 0.25 以下 0.01 以上である。この時の測定は直径 5mm のステンレス球に対し、 60cm/分 で搬送した時の値を表す(25°C 、 $60\% \text{RH}$)。この評価において相手材として感光層面に置き換えてもほぼ同レベルの値となる。

【0258】磁気記録層を用いる場合の本発明に使用可能な滑り剤としては、ポリオルガノシロキサン、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸と高級アルコールのエステル等であり、ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリスチリルメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等を用いることができる。添加層としては乳剤層の最外層やバック層が好ましい。特にポリジメチルシロキサンや長鎖アルキル基を有するエステルが好ましい。

【0259】磁気記録層を用いる場合の本発明の感材にはマット剤が有る事が好ましい。マット剤としては乳剤面、バック面とどちらでもよいが、乳剤側の最外層に添加するのが特に好ましい。マット剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好ましくは両者を併用することである。例えばポリメチルメタクリレート、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1又は5/5(モル比))、ポリスチレン粒子などが好ましい。粒径としては $0.8 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、その粒径分布も狭いほうが好ましく、平均粒径の $0.9 \sim 1.1$ 倍の間に全粒子数の 90% 以上が含有されることが好ましい。又 マット性を高めるために $0.8 \mu\text{m}$ 以下の微粒子を同時に添加することも好ましく例えばポリメチルメタクリレート($0.2 \mu\text{m}$)、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1(モル比))、 $0.3 \mu\text{m}$)、ポリスチレン粒子($0.25 \mu\text{m}$)、コロイダルシリカ($0.03 \mu\text{m}$)が挙げられる。

【0260】次に磁気記録層を用いる場合の本発明で用いられるフィルムパトローネについて記す。本発明で用いられるパトローネの主材料は金属でも合成プラスチックでもよい。

【0261】好ましいプラスチック材料はポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニルエーテルなどである。更に本発明のパトローネは、各種の帯電防止剤を含有してもよくカーボンブラック、金属酸化物粒子、ノニオン、アニオン、カチオン及びベタイン系界面活性剤又はポリマー等を好ましく用いることが出来る。これらの帯電防止されたパトローネは特開平1-312537、同1-312538に記載されている。特に 25°C 、 $25\% \text{RH}$ での抵抗が $10^{12} \Omega$ 以下が好ましい。通常プラスチックパトローネは、遮光性を付与するためにカーボンブラックや顔料などを練り込んだプラスチックを使って製作される。パトローネのサイズは現在135サイズのままだもよいし、カメラの小型化には、現在の135サイズの 25mm のカートリッジの径を 22mm 以下とすることも有効である。パトローネのケースの容積は、 30cm^3 以下好ましくは 25cm^3 以下とすることが好ましい。パトローネおよびパトローネケースに使用されるプラスチックの重量は $5 \text{g} \sim 15 \text{g}$ が好ましい。

【0262】更に磁気記録層を用いる場合の本発明で用いられる、スプールを回転してフィルムを送り出すパトローネでもよい。またフィルム先端がパトローネ本体内に収納され、スプール軸をフィルム送り出し方向に回転させることによってフィルム先端をパトローネのポート部から外部に送り出す構造でもよい。これらはUS 4,834,306、同5,226,613に開示されている。本発明に用いられる写真フィルムは現像前のいわゆる生フィルムでもよいし、現像処理された写真フィルムでもよい。又、生フィルムと現像済みの写真フィルムが同じ新パトローネに収納されていてもよいし、異なるパトローネでもよい。

【0263】磁気記録層を用いる場合の本発明のカラー写真感光材料は、アドバンスト・フォト・システム(以下、APシステムという)用ネガフィルムとしても好適であり、富士写真フィルム(株)(以下、富士フィルムという)製NEXIA A、NEXIA F、NEXIA H(順にISO 200/100/400)のようにフィルムをAPシステムフォーマットに加工し、専用カートリッジに収納したものを挙げることができる。これらのAPシステム用カートリッジフィルムは、富士フィルム製エピオンシリーズ(エピオン300Z等)等のAPシステム用カメラに装填して用いられる。また、本発明のカラー写真感光材料は、富士フィルム製フジカラー写ルンですーパースリムのようなレンズ付きフィルムにも好適である。

【0264】これらにより撮影されたフィルムは、ミニラボシステムでは次のような工程を経てプリントされる。

(1) 受付(露光済みカートリッジフィルムをお客様からお預かり)

(2) デタッチ工程(カートリッジから、フィルムを現像工程用の中間カートリッジに移す)

(3) フィルム現像

(4) リアタッチ工程（現像済みのネガフィルムを、もとのカートリッジに戻す）

(5) プリント（C/H/P 3タイプのプリントとインデックスプリントをカラーペーパー〔好ましくは富士フィルム製SUPER FA8〕に連続自動プリント）

(6) 照合・出荷（カートリッジとインデックスプリントをIDナンバーで照合し、プリントとともに出荷）

これらのシステムとしては、富士フィルムミニラボチャンピオンスーパーFA-298/FA-278/FA-258/FA-238 及び富士フィルムデジタルラボシステム フロンティアが好ましい。ミニラボチャンピオンのフィルムプロセッサとしてはFP922AL/FP562B/FP562B, AL/FP362B/FP362B, AL が挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャストイットCN-16L及びCN-16Qである。プリンタープロセッサとしては、PP3008AR/PP3008A/PP1828AR/PP1828A/PP1258AR/PP1258A/PP728AR/PP728A が挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャストイットCP-47L及びCP-40FAII である。フロンティアシステムでは、スキャナー&イメージプロセッサSP-1000及びレーザープリンター&ペーパープロセッサLP-1000P もしくはレーザープリンター LP-1000Wが用いられる。デタッチ工程で用いるデタッチャー、リアタッチ工程で用いるリアタッチャーは、それぞれ富士フィルムのDT200/DT100 及びAT200/AT100 が好ましい。

【0265】APシステムは、富士フィルムのデジタルイメージワークステーションAladdin1000を中心とするフォトジョイシステムにより楽しむこともできる。例えば、Aladdin 1000に現像済みAPシステムカートリッジフィルムを直接装填したり、ネガフィルム、ポジフィルム、プリントの画像情報を、35mmフィルムスキャナーFE-550やフラットヘッドスキャナーPE-550を用いて入力し、得られたデジタル画像データを容易に加工・編集することができる。そのデータは、光定着型感熱カラープ

E x C : シアンカプラー

E x M : マゼンタカプラー

E x Y : イエローカプラー

E x S : 増感色素

各成分に対応する数字は、 g/m^2 単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については、銀換算の塗布量を示す。ただし増感色素については、同一層のハロゲン化銀

（試料101）

第1層（第1ハレーション防止層）

ゼラチン

0.11

第2層（第2ハレーション防止層）

黒色コロイド銀

銀 0.25

ゼラチン

0.25

E x M-1

0.10

E x F-1

2.0×10^{-3}

固体分散染料 E x F-2

0.030

固体分散染料 E x F-3

0.040

リント方式によるデジタルカラープリンターNC-550ALやレーザー露光熱現像転写方式のピクトログラフィー3000によって、又はフィルムレコーダーを通して既存のラボ機器によりプリントとして出力することができる。また、Aladdin 1000は、デジタル情報を直接フロッピーディスクやZip ディスクに、もしくはCDライターを介してCD-Rに出力することもできる。

【0266】一方、家庭では、現像済みAPシステムカートリッジフィルムを富士フィルム製フォトプレイヤーAP-1に装填するだけでTVで写真を楽しむことができるし、富士フィルム製フォトスキャナーAS-1に装填すれば、パソコンに画像情報を高速で連続的に取り込むこともできる。また、フィルム、プリント又は立体物をパソコンに入力するには、富士フィルム製フォトビジョンFV-10/FV-5が利用できる。更に、フロッピーディスク、Zip ディスク、CD-Rもしくはハードディスクに記録された画像情報は、富士フィルムのアプリケーションソフトフォトファクトリーを用いてパソコン上で様々に加工して楽しむことができる。パソコンから高画質なプリントを出力するには、光定着型感熱カラープリント方式の富士フィルム製デジタルカラープリンターNC-2/NC-2Dが好適である。

【0267】現像済みのAPシステムカートリッジフィルムを収納するには、フジカラーポケットアルバムAP-5ポップL、AP-1ポップL、AP-1'ポップKG又はカートリッジファイル16が好ましい。

【0268】

【実施例】

実施例1

下引き層を設けた厚み $122\mu m$ の三酢酸セルロースフィルム上に、下記のことを塗布し、試料101とした。

【0269】（感光層組成）各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている；

UV : 紫外線吸収剤

HBS : 高沸点有機溶剤

H : ゼラチン硬化剤

1モルに対する塗布量をモル単位で示す。

【0270】

HBS-1		0.15
HBS-2		0.02
第3層(中間層)		
沃臭化銀乳剤N	銀	0.06
ExC-2		0.05
ポリエチルアクリレートラテックス		0.20
ゼラチン		0.70
第4層(低感度赤感乳剤層)		
沃臭化銀乳剤A	銀	0.02
沃臭化銀乳剤B	銀	0.05
ExS-1		3.3×10^{-4}
ExS-2		1.4×10^{-5}
ExS-3		4.6×10^{-4}
ExC-1		0.11
ExC-2		0.02
ExC-3		0.04
ExC-4		0.07
ExC-5		0.020
ExC-6		0.010
ExM-4		0.005
ExY-1		0.01
Cpd-2		0.025
HBS-1		0.10
ゼラチン		1.10
第5層(中感度赤感乳剤層)		
沃臭化銀乳剤B	銀	0.285
沃臭化銀乳剤C	銀	0.280
ExS-1		4.2×10^{-4}
ExS-2		1.8×10^{-5}
ExS-3		5.9×10^{-4}
ExC-1		0.18
ExC-2		0.05
ExC-3		0.06
ExC-4		0.07
ExC-5		0.02
ExC-6		0.02
ExM-4		0.02
ExY-1		0.005
Cpd-4		0.02
Cpd-2		0.02
HBS-1		0.10
ゼラチン		0.80
第6層(高感度赤感乳剤層)		
沃臭化銀乳剤D	銀	0.27
ExS-1		3.5×10^{-4}
ExS-2		1.5×10^{-5}
ExS-3		4.9×10^{-4}
ExC-1		0.02
ExC-2		0.018
ExC-3		0.015

ExC-6	0.001
ExC-7	0.010
ExM-4	0.003
Cpd-2	0.040
Cpd-4	0.040
HBS-1	0.22
HBS-2	0.050
ゼラチン	1.10
第7層(中間層)	
Cpd-1	0.060
固体分散染料ExF-4	0.030
HBS-1	0.040
ポリエチルアクリレートラテックス	0.15
ゼラチン	1.10
第8層(低感度緑感乳剤層)	
沃臭化銀乳剤E	銀 0.15
沃臭化銀乳剤F	銀 0.10
沃臭化銀乳剤G	銀 0.15
ExS-7	7.5×10^{-4}
ExS-8	3.4×10^{-4}
ExS-4	2.5×10^{-5}
ExS-5	9.0×10^{-5}
ExS-6	4.3×10^{-4}
ExM-3	0.30
ExM-4	0.09
ExY-1	0.01
ExY-5	0.0020
HBS-1	0.30
HBS-3	0.015
Cpd-4	0.010
ゼラチン	0.95
第9層(中感度緑感乳剤層)	
沃臭化銀乳剤G	銀 0.2
沃臭化銀乳剤H	銀 0.2
ExS-4	3.6×10^{-5}
ExS-7	1.7×10^{-4}
ExS-8	8.0×10^{-4}
ExC-8	0.0020
ExM-3	0.12
ExM-4	0.02
ExY-1	0.02
ExY-4	0.005
ExY-5	0.002
Cpd-4	0.015
HBS-1	0.13
HBS-3	4.4×10^{-3}
ゼラチン	0.80
第10層(高感度緑感乳剤層)	
沃臭化銀乳剤I	銀 0.28
ExS-4	6.3×10^{-5}

ExS-7		1.7×10^{-4}
ExS-8		7.8×10^{-4}
ExC-6		0.01
ExM-4		0.02
ExM-2		0.005
ExM-5		0.001
ExM-6		0.001
ExM-3		0.04
Cpd-3		0.001
Cpd-4		0.040
HBS-1		0.25
ポリエチルアクリレートラテックス		0.15
ゼラチン		1.33
第11層(イエローフィルター層)		
黄色コロイド銀	銀	0.015
Cpd-1		0.16
固体分散染料ExF-5		0.060
固体分散染料ExF-6		0.060
油溶性染料ExF-7		0.010
HBS-1		0.60
ゼラチン		0.60
第12層(低感度青感乳剤層)		
沃臭化銀乳剤J	銀	0.06
沃臭化銀乳剤K	銀	0.06
沃臭化銀乳剤L	銀	0.15
ExS-9		8.4×10^{-4}
ExC-1		0.03
ExC-8		7.0×10^{-3}
ExY-1		0.07
ExY-2		0.72
ExY-3		0.02
ExY-4		0.01
Cpd-2		0.005
Cpd-4		0.005
Cpd-3		0.004
UV-2		0.054
UV-3		0.054
HBS-1		0.28
ゼラチン		2.60
第13層(高感度青感乳剤層)		
沃臭化銀乳剤M	銀	0.24
ExS-9		6.0×10^{-4}
ExY-2		0.005
ExY-3		0.24
ExY-4		0.0050
Cpd-2		0.10
Cpd-3		1.0×10^{-3}
Cpd-4		5.0×10^{-3}
UV-2		0.012
UV-3		0.012

HBS-1	0.075
ゼラチン	0.55
第14層(第1保護層)	
沃臭化銀乳剤N	銀 0.10
UV-1	0.13
UV-2	0.10
UV-3	0.16
UV-4	0.025
ExF-8	0.03
ExF-9	0.005
ExF-10	0.005
ExF-11	0.02
HBS-1	5.0×10^{-2}
HBS-4	5.0×10^{-2}
ゼラチン	1.8
第15層(第2保護層)	
H-1	0.40
B-1(直径1.7 μ m)	0.04
B-2(直径1.7 μ m)	0.09
B-3	0.13
ES-1	0.20
ゼラチン	0.70

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために、W-1ないしW-3、B-4ないしB-6、F-1ないしF-18及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、パラジウム

塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。

【0271】

【表1】

表 1

乳剤名	平均AgI 含量(t%)	平均粒径 球相当径(μ m)	粒径に係る 変動係数(%)	投影面積 円相当径(μ m)	直径/ 厚み比	平板度
乳剤A	2.8	0.28	13	0.28	1.5	8
B	3.7	0.43	19	0.58	3.2	18
C	5.0	0.55	20	0.86	6.2	45
D	5.4	0.66	23	1.10	7.0	45
E	2.8	0.28	13	0.28	1.5	8
F	3.7	0.43	19	0.58	3.2	18
G	5.4	0.55	20	0.86	6.2	45
H	5.4	0.66	23	1.10	7.0	45
I	5.4	0.72	23	1.10	6.3	36
J	3.7	0.37	19	0.55	4.6	38
K	3.7	0.37	19	0.55	4.6	38
L	8.8	0.64	23	0.85	5.2	32
M	6.8	0.88	30	1.12	4.7	20
N	1.0	0.07	—	—	1.0	—

表1において、

(1) 乳剤J～Mは特開平2-191938号の実施例に従い、二酸化チオ尿素とチオスルホン酸を用いて粒

子調製時に還元増感されている。

【0272】(2) 乳剤C～E、G～I、Mは特開平3-237450号の実施例に従い、各感光層に記載の分

光増感色素とチオシアン酸ナトリウムの存在下に金増感、硫黄増感とセレン増感が施されている。

【0273】(3) 平板状粒子の調製には特開平1-158426号の実施例に従い、低分子量ゼラチンを使用している。

【0274】(4) 平板状粒子には、高圧電子顕微鏡を用いると、特開平3-237450号に記載されているような転位線が観察される。

【0275】(5) 乳剤A～E、G、H、J～Mは、Rh、Ir、Feを最適量含んでいる。また、平板度は、平板粒子の投影面積における平均円相当径を D_c 、平板状粒子の平均厚さを t としたときに、 D_c/t^2 で定義されるものをいう。

【0276】有機固体分散染料の分散物の調製

下記、ExF-2を次の方法で分散した。即ち、水21.7ミリリットル及び5%水溶液のp-オクチルフェノキシエトキシエトキシエタンスルホン酸ソーダ3ミリリットル並びに5%水溶液のp-オクチルフェノキシボ

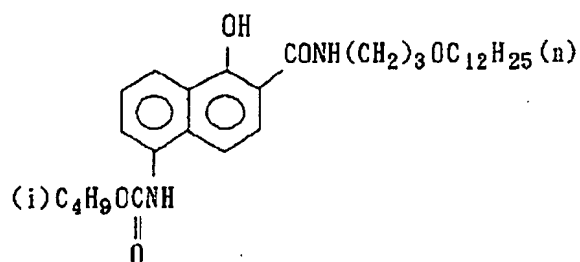
リオキシエチレンエーテル(重合度10)0.5gとを700ミリリットルのポットミルに入れ、染料ExF-2を5.0gと酸化ジルコニウムビーズ(直径1mm)500ミリリットルを添加して内容物を2時間分散した。この分散には中央工機製のBO型振動ボールミルを用いた。分散後、内容物を取り出し、12.5%ゼラチン水溶液8gに添加し、ビーズを濾過して除き、染料のゼラチン分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は0.44 μ mであった。

【0277】同様にして、ExF-3、ExF-4及びExF-6の固体分散物を得た。染料微粒子の平均粒径はそれぞれ、0.24 μ m、0.45 μ m、0.52 μ mであった。ExF-5は欧州特許出願公開(EP)第549,489A号明細書の実施例1に記載の微小析出(Microprecipitation)分散方法により分散した。平均粒径は0.06 μ mであった。

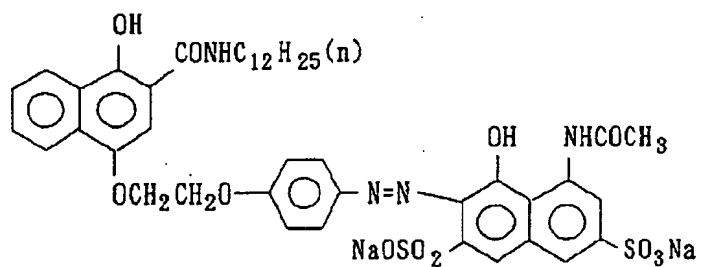
【0278】

【化76】

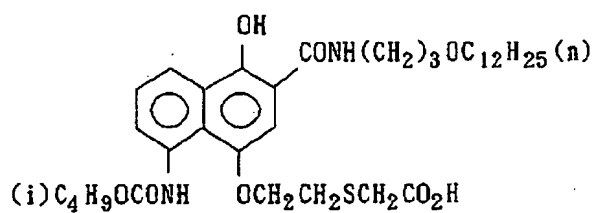
E x C - 1



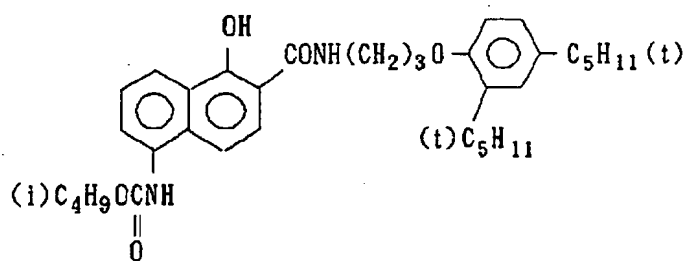
E x C - 2



E x C - 3



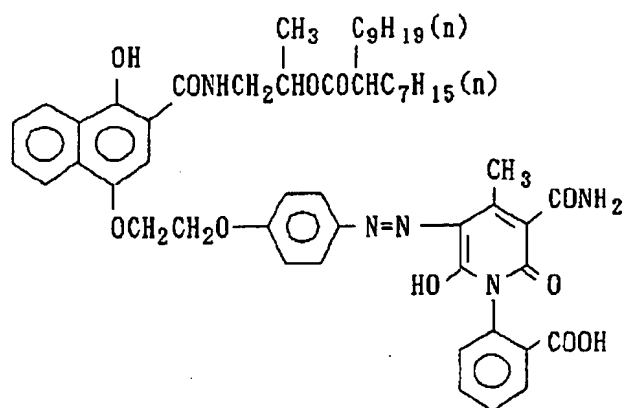
E x C - 4



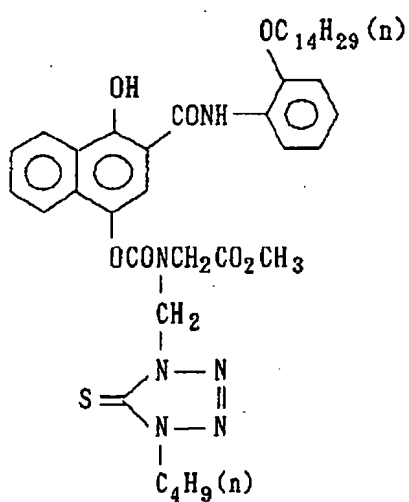
【0279】

【化77】

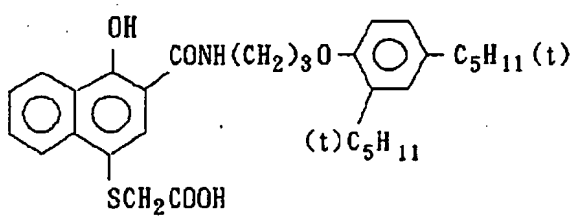
E x C - 5



E x C - 6



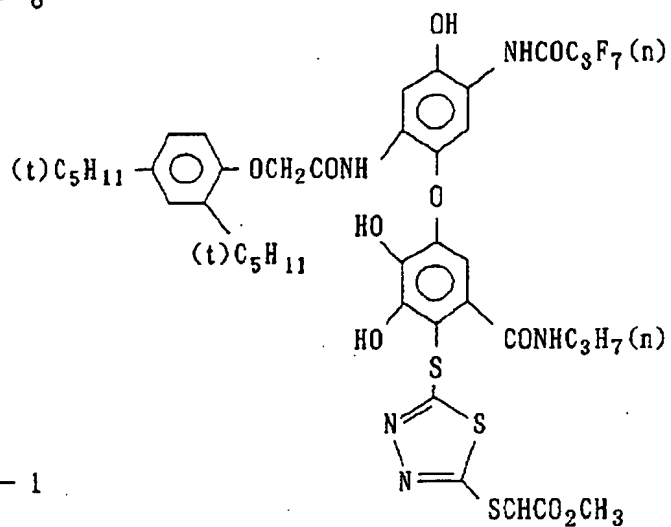
E x C - 7



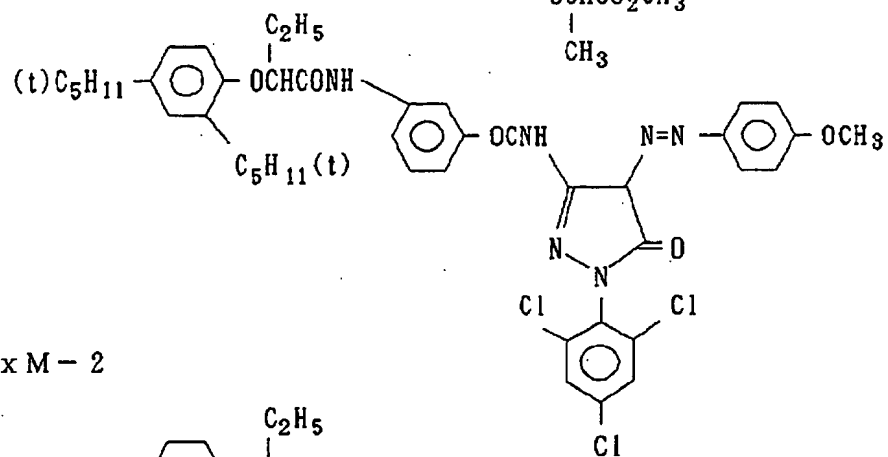
【0280】

【化78】

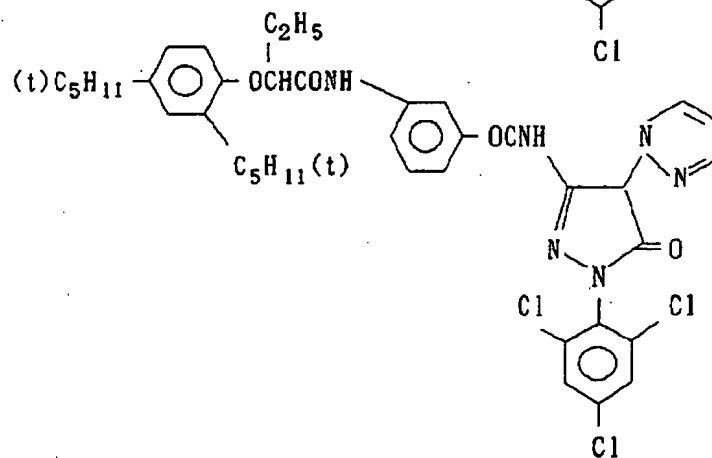
E x C - 8



E x M - 1



E x M - 2



【0281】

【化79】

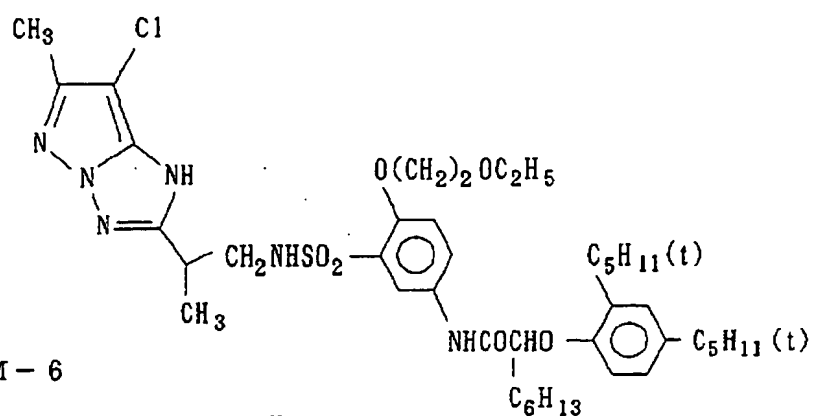
$$\left[\text{CH}_2 - \underset{\substack{\text{CONH} \\ \text{C}(\text{CH}_3) \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}(\text{O}) \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3 \end{array}}}{\text{C}} \right]_n \quad \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COOC}_4\text{H}_9}{\text{CH}} \right]_m \quad \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_{m'}$$

$n = 50$
 $m = 25$
 $m' = 25$
 mol. wt. 約 20,000

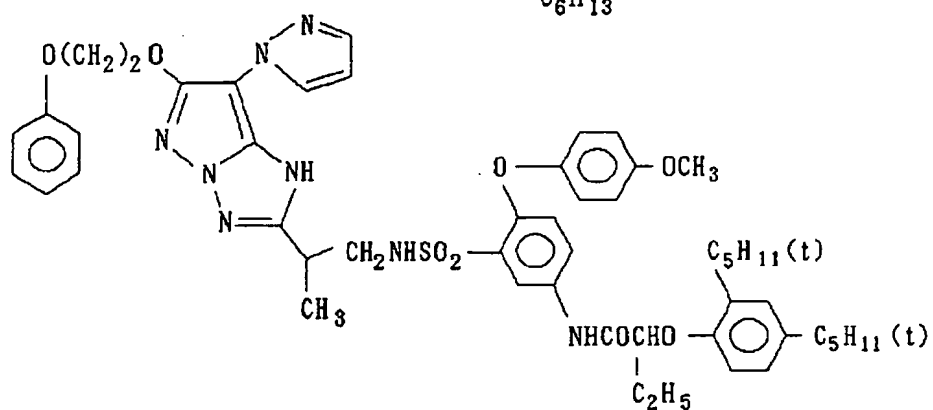
CCCCCCCCCCCCCCCCc1ccc(cc1)C(=O)NCC(=O)Nc2ccc(cc2)Nc3c[nH]c(=O)n3c4ccc(cc4)NCC(=O)OCCCCNc5cc(Cl)c(Cl)c(Cl)c5

【化80】

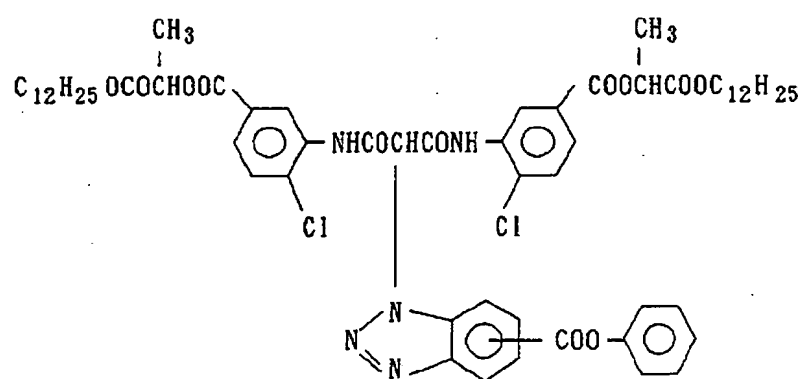
ExM-5



ExM-6



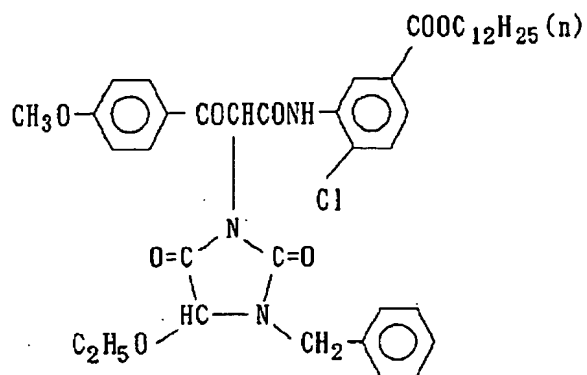
ExY-1



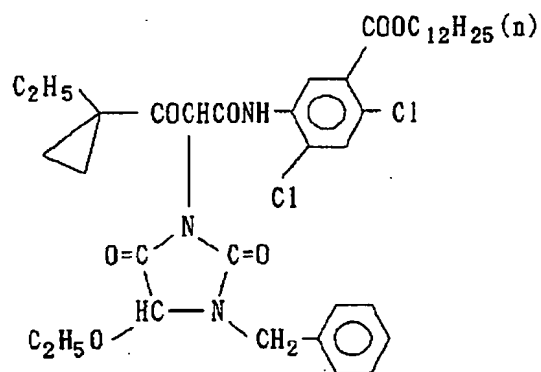
【0283】

【化81】

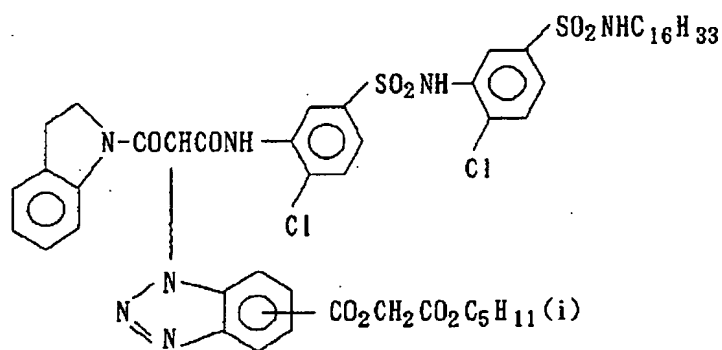
Ex Y - 2



Ex Y - 3



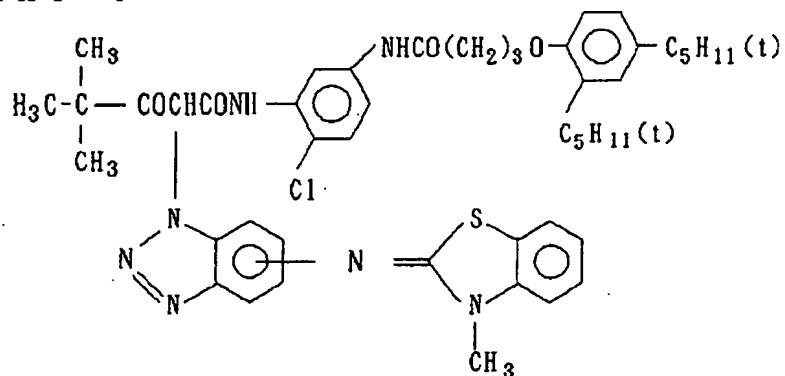
Ex Y - 4



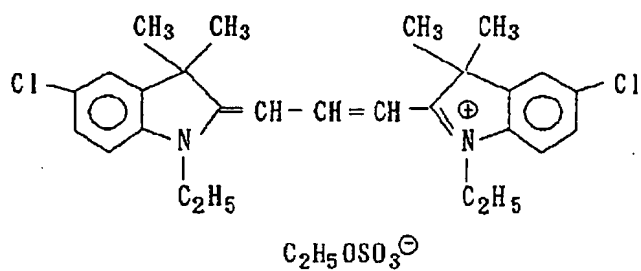
【0284】

【化82】

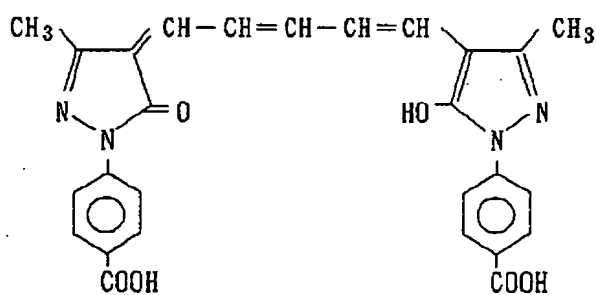
E x Y - 5



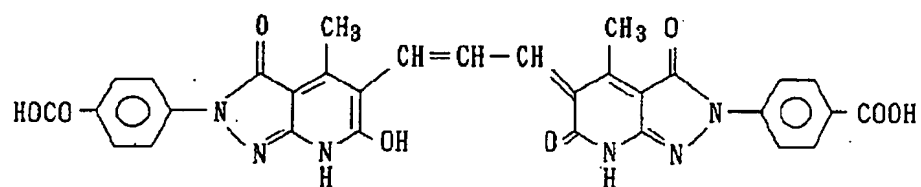
E x F - 1



E x F - 2



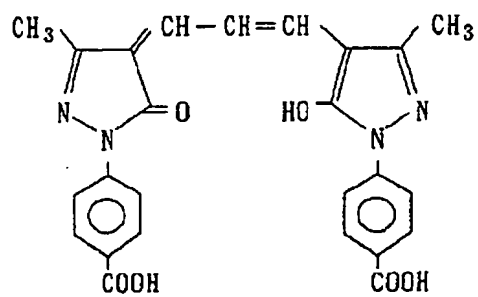
E x F - 3



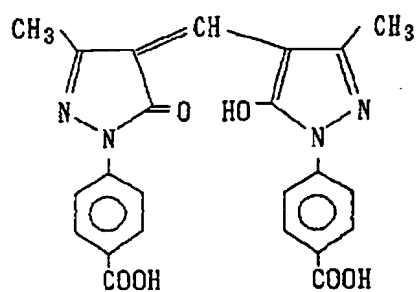
【0285】

【化83】

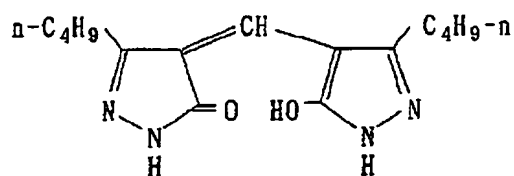
Ex F - 4



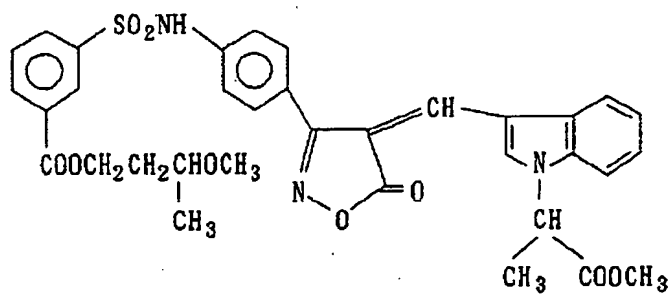
Ex F - 5



Ex F - 6



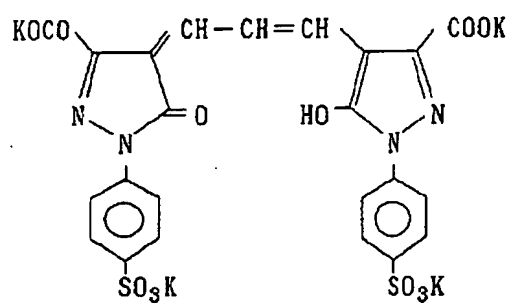
Ex F - 7



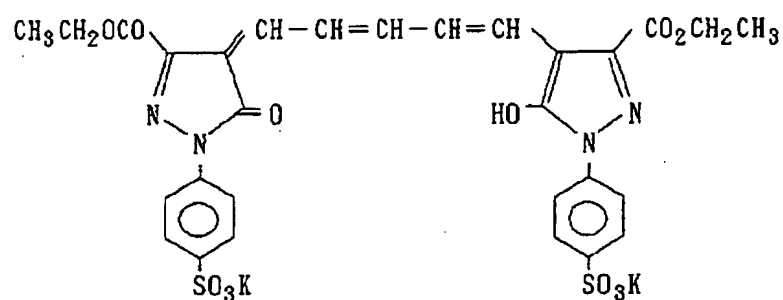
【0286】

【化84】

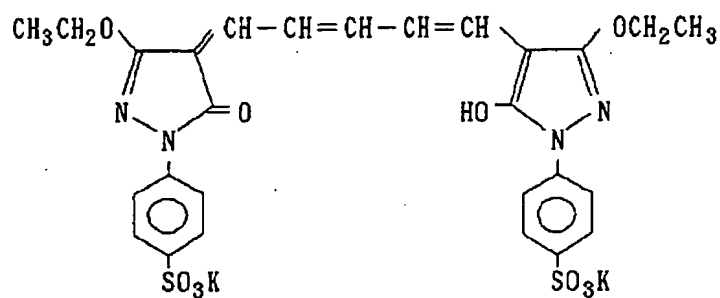
E x F - 8



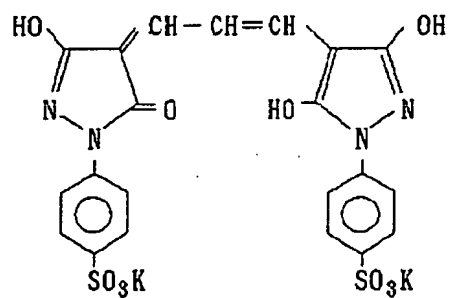
E x F - 9



E x F - 10



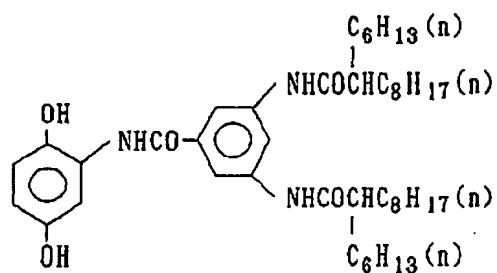
E x F - 11



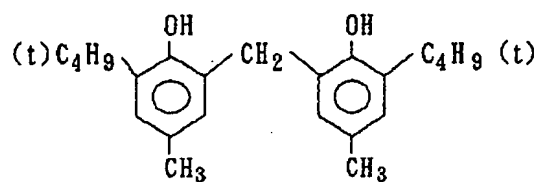
【0287】

【化85】

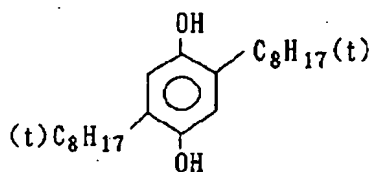
C p d - 1



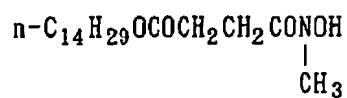
C p d - 2



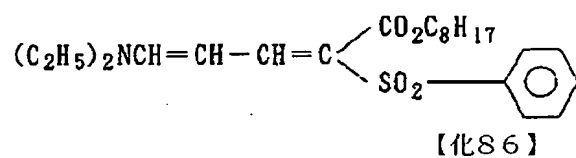
C p d - 3



C p d - 4



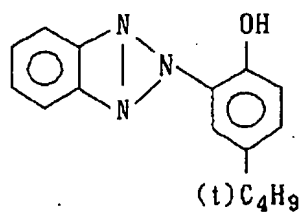
U V - 1



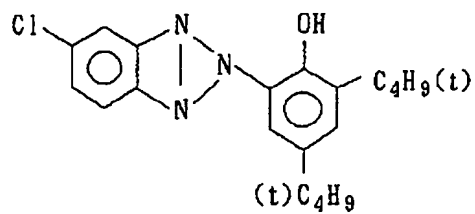
【0288】

【化86】

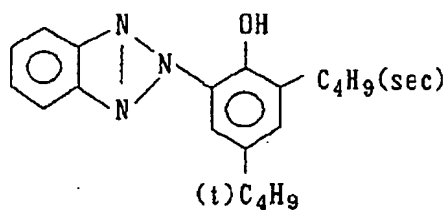
UV-2



UV-4



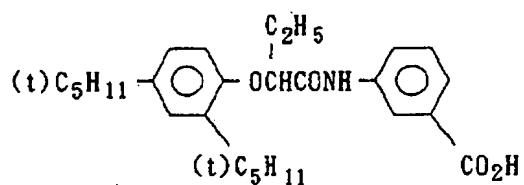
UV-3



HBS-1 トリクレジルホスフェート

HBS-2 ジ-n-ブチルフタレート

HBS-3

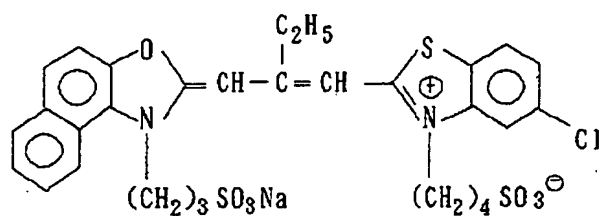


HBS-4 トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート

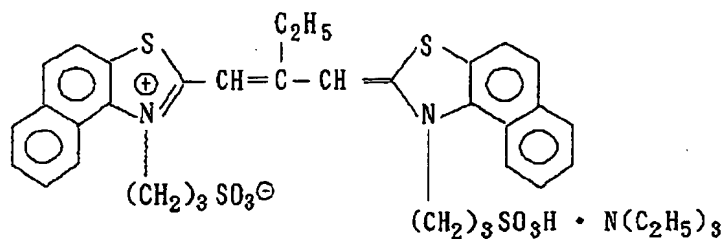
【0289】

【化87】

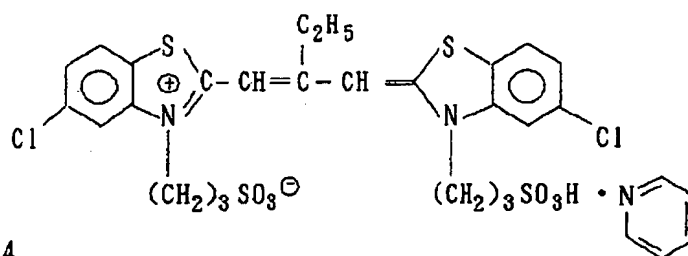
Ex S - 1



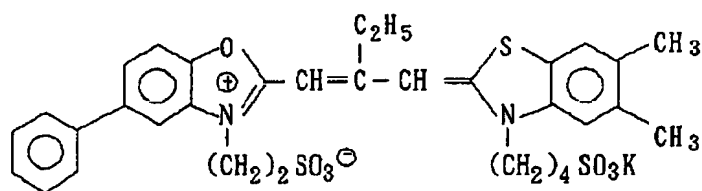
Ex S - 2



Ex S - 3



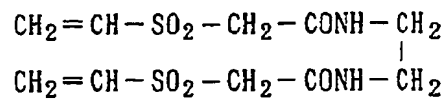
Ex S - 4



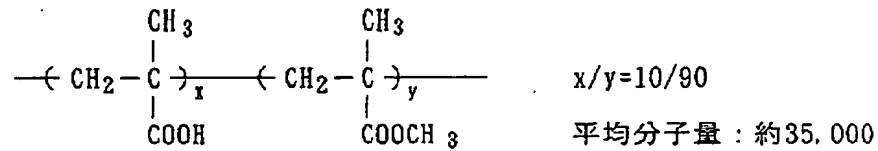
【0290】

【化88】

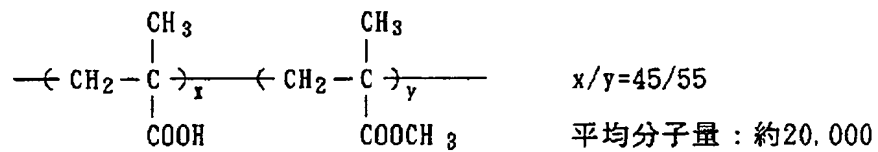
H-1



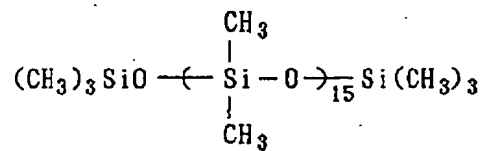
B-1



B-2



B-3



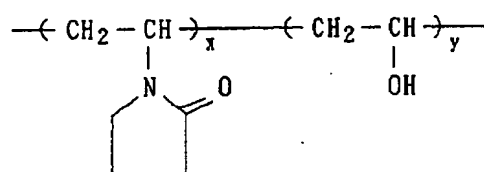
B-4



【0292】

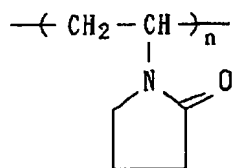
【化90】

B-5

 $x/y=70/30$

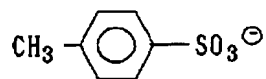
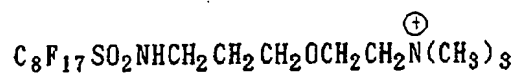
平均分子量：約17,000

B-6

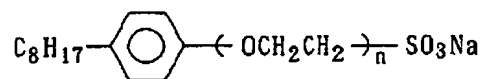


平均分子量：約10,000

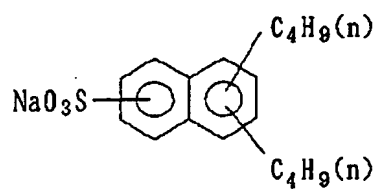
W-1



W-2

 $n = 2 \sim 4$

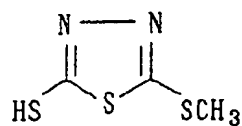
W-3



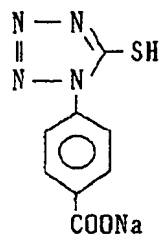
【0293】

【化91】

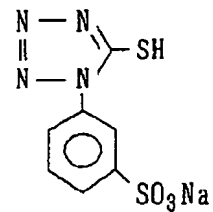
F - 1



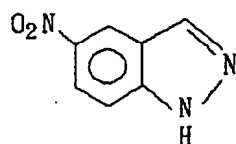
F - 2



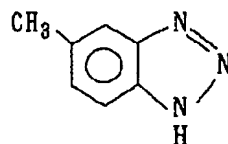
F - 3



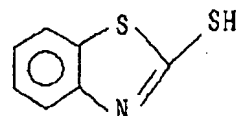
F - 4



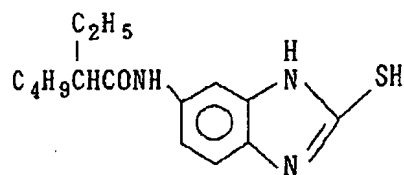
F - 5



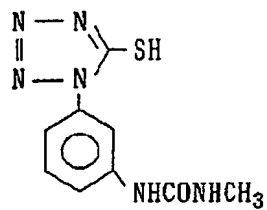
F - 6



F - 7



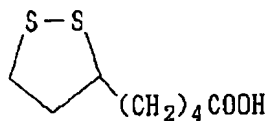
F - 8



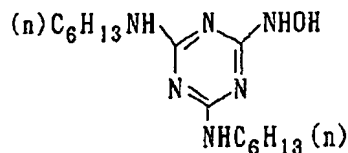
【0294】

【化92】

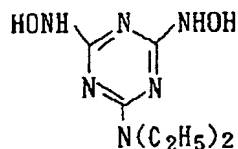
F-9



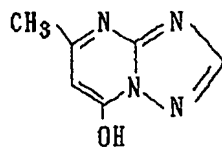
F-10



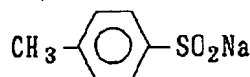
F-11



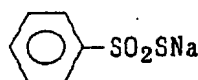
F-12



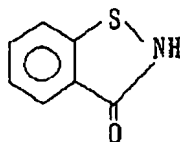
F-13



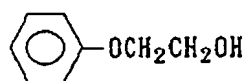
F-14



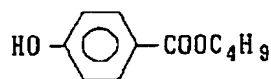
F-15



F-16



F-17



F-18



(試料103~112の作製) 試料101と同様、表2, 3に示すように作製した。

【0295】化合物(1)の固体微粒子分散物と、化合物(A8)の乳化分散物は、下記のように作製した。

【0296】(化合物(1)の固体微粒子分散物の調製) 化合物(1)は、できる限り乾燥させないでウェットケーキとして取り扱い、乾燥固形分2.5gに対し、5%のカルボキシメチルセルロース水溶液15gを加え

(赤外線吸収色素A8の乳化分散物の調製)

1液	赤外線吸収色素A8	60.0g
	ジブチルフタレート	62.8g
	リン酸トリクレジル	62.8g
	酢酸エチル	333g
2液	ゼラチン	94g
	水	581cc

て、全量を63.3gとしてよく混合しスラリーとした。直径0.8~1.2mmのガラスビーズ100ccとスラリーを分散機(1/16G、サンドグライNDERミル、アイメックス(株)製)に入れて12時間分散した後、赤外線吸収色素濃度が2%になるように水を加えて赤外線吸収色素分散物を得た。

【0297】

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの5%水溶液 65 cc

1液を60℃にて50分間かけて溶解する。2液を別に溶解し、1液に添加する。高速攪拌機にて、60℃に保温して、1500 r. p. mで15分間攪拌した。終了後、p-ヒドロキシ安息香酸メチルを2gと、水6リットルを加え、40℃に降温した。次に、旭化成製限外透過ラボモジュールACP1050を用いて、全量が2kgとなるまで濃縮し、F-17を1g加えて赤外線吸収色素乳化物を得た。

【0298】(ランニング処理時の写真性変化の評価) 上記のようにして作製した試料を各々、ISO1007:1995(E)に準じて135サイズ(24枚撮り)に加工し、これと同じくISO1007:1995(E)に準じて作成した135サイズ用マガジン(カートリッジ)に収納した。35mmコンパクトカメラ「カルディアミニ ティアラ」に装填し、標準的と思われる被写体を撮影して、自動現像機にて、その発色現像補充液の補充量の累積補充量が、発色現像液(母液)の3倍になるまでランニングテストを行った。

【0299】ランニングテストの前、後に、各試料を白光にてウエッジ露光し、これを自動現像機により現像処理した。

【0300】これを濃度測定して、マゼンタ色像の最低濃度部+1.0の濃度を与える露光量の逆数の対数で表

した。

【0301】「ランニングテスト後の感度」-「ランニングテスト前の感度」により、ランニングによる写真性の変化を表す。

【0302】この値が小さいほどランニングによる写真性変化が小さいことになる。

【0303】(保存性評価) パトローネに巻き込み加工した試料を40℃80%に5日間放置した。

【0304】その前後のイエロー色像の感度の変化により、保存性の評価とした。

【0305】(バック面からの露光による感度) 作製した試料を支持体に対して乳剤層が塗布してある側と反対側(バック面)から白光にてウエッジ露光して(表面からの露光は無し)、下記処理工程により現像処理を行った。

【0306】これを濃度測定して、シアン色像の最低濃度部+0.1の濃度を与える露光量の逆数の対数で表し、これをバック面からの感度とした。

【0307】表2には、試料101に対する相対値で示す。

【0308】

【表2】

表 2

試料No	赤外線吸収色素の種類と添加位値、添加量	950nmにおける透過濃度	塗布銀量(銀換算) g/m ²	感材の保存性	ランニング処理後の写真性()内は、イエロー色像の感度変化とシアン色像の感度変化の差	バック面からの露光による感度	備 考
101	—	1.65	2.86	+0.02	-0.09 (+0.04)	コントロール	比較
103	101において第1層に黒色コロイド銀を0.12g/m ² 添加	1.95	2.98	+0.02	-0.01 (+0.01)	-0.37	比較
104	101において第1層に固体微粒子状態の化合物(I)を0.009g/m ² 塗布した。	1.76	2.86	+0.02	-0.05 (+0.01)	-0.01	本発明
105	104において化合物(I)を0.017g/m ² とした。	1.85	2.86	+0.02	-0.03 (+0.01)	-0.02	本発明
106	104において化合物(I)を0.027g/m ² とした。	1.96	2.86	+0.02	-0.01 (±0.00)	-0.03	本発明
107	104において化合物(I)を0.034g/m ² とした。	2.05	2.86	+0.02	-0.01 (±0.00)	-0.04	本発明
108	104において化合物(I)を0.024g/m ² として、第2層の黒色コロイド銀を0.3g/m ² とした。	2.05	2.91	+0.02	-0.01 (±0.00)	-0.19	本発明

(続く)

【0309】

【表3】

試料No	赤外線吸収色素の種類と 添加位置、添加量	950nm における 透過濃度	塗布銀量 (銀換算) g/m ²	感材の 保存性	ランニング処理後の写真性 ()内は、110°色像の 感度変化と277°色像の 感度変化の差	バック面 からの露 光による 感度	備 考
109	107 において化合物(1)の かわりに等重量の化合物 (8)とした	2.05	2.86	+0.02	-0.01 (±0.00)	-0.03	本発明
110	107 において第4～6層 第8～9層、第11～12層 のAg ₂ S ₂ O ₈ 化銀を、すべて 1.16倍とした。	2.15	3.30	+0.03	-0.03 (+0.03)	+0.01	比較
111	107 において第4～6層 第8～9層、第11～12層 のAg ₂ S ₂ O ₈ 化銀を、すべて 1.08倍とした。	2.10	3.10	+0.02	-0.01 (±0.00)	±0.00	本発明
112	107 において化合物(1)の かわりに化合物A 8の乳 化分散物を加えた。	2.05	2.86	+0.02	-0.01 (±0.00)	-0.02	本発明

表2、3から明らかなように、赤外透過濃度が低いと、ランニング処理を続けていくと、感度が下がってくる。
【0310】これは、自動現像機が感光材料を検知しないために、規定量の補充がなされないためと考えられる。

【0311】黒色コロイド銀を増やしてゆくと、前記問題は解決するものの、バック面からの露光による感度が低下してしまう。このために、例えば撮影日時などが写り難くなる。

【0312】一方、赤外線吸収色素を添加した場合は、ランニング処理での感度低下、バック面からの感度低下が起こらずに好ましい。

【0313】また、950nmにおける透過濃度は、1.7以上で改良効果が見られるが、1.9以上であるとさらに好ましいこともわかる。

実施例2

実施例1において支持体の三酢酸セルロースを同じ厚みのPEN（ポリエチレンナフタレート）に代えた以外は実施例1と同様にして試料201、203～212を作成し、評価したところ、実施例1と同様な結果が得られた。

実施例3

実施例2の試料201、203～212において、支持体PENの厚みを98μmとし、塗布したフィルム試料をISO732:1991(E)に準じて220サイズに加工し、これと同じくISO732:1991(E)に準じて作成したスプールに巻き込んだ以外は試料201、203～212と同様にして、試料301、303～312を作成した。これらの試料フィルムを中型カメラ「フジフィルム GA645プロフェッショナル」に装填して撮影し、実施例1と同様な評価を行ったところ、実施例1と同様な結果が得られた。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.